

Untersuchung der Struktur
aufgedampfter Metallfilme und deren Änderung
durch Wechselwirkung mit Sauerstoff

von
Heinrich Zitzmann
aus
Hersbruck



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546212_0081

Untersuchung der Struktur
aufgedampfter Metallfilme und deren Änderung
durch Wechselwirkung mit Sauerstoff

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Heinrich Zitzmann

aus

Hersbruck

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 7. 1980

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. P. Wissmann
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. G. Wedler



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1977 bis Mai 1980 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wissmann ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. Wissmann danke ich für die Anregung zu dieser interessanten Arbeit und für seine wertvollen Hinweise bei der Interpretation der Meßergebnisse.

Mein Dank gilt auch dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für seine wohlwollende Förderung.

Bedanken möchte ich mich ferner bei meiner Frau Margit für die Erstellung der Schreibmaschinenfassung der vorliegenden Arbeit.

Literaturverzeichnis	1
A <u>Einleitung</u>	7
B <u>Experimenteller Aufbau, Auswertung</u>	9
1 UHV-Pumpstand	9
2 Aufdampfzelle	9
3 Aufdampfquellen und Probenpräparation	12
4 Schichtdickenbestimmung	12
5 Röntgenapparatur	13
6 UHV-Beugungskammer	15
7 Auswerteverfahren	15
7.1 Gitterkonstantebestimmung	15
7.2 Trennung des $K\alpha$ -Dubletts	19
7.3 Einfluß der instrumentellen Ver- breiterung	21
8 Untersuchungen mit dem Großwinkel- goniometer	21
8.1 Linienverschiebungen	21
8.2 Reflexverbreiterung	23
9 Untersuchungen mit dem Texturanalysator	24
C <u>Experimentelle Ergebnisse und Diskussion</u>	27
1 Strukturuntersuchungen am reinem Eisen	27
1.1 Einfluß der Atmosphäre auf die Struktur der Eisenfilme	27
1.2 Untersuchung der Linienverschiebung	29
1.3 Untersuchung der Linienbreite	31
1.4 Untersuchung der Reflexintensitäten	37

	Seite
1.5 Texturanalysen	38
2 Oxidation von Eisenfilmen	43
2.1 Experimentelle Durchführung	43
2.2 Oxidationskinetik in reinem Sauerstoff	45
2.3 Untersuchung der Eisenoxide	48
2.3.1 Intensitätsverhältnisse	48
2.3.2 Untersuchung auf Gitterverzerrungen und Kristallitgrößen	50
2.4 Oxidation an Luft	54
2.5 Diskussion der Ergebnisse	56
3 Strukturuntersuchungen an Silberfilmen	67
3.1 Gitterkonstanten der Silberfilme	67
3.2 Untersuchung der Reflexbreiten	71
3.3 Intensitätsverhältnisse	76
3.4 Texturuntersuchungen	78
3.5 Oxidation von Silberfilmen	84
4 Strukturuntersuchungen an Palladiumfilmen	88
4.1 Untersuchung im Großwinkelgoniometer	89
4.2 Texturanalysen	92
D <u>Zusammenfassung</u>	94

Literaturverzeichnis

- (1) G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1970
- (2) J.R. Anderson
Structure of Metallic Catalysts, London, New York, 1975
- (3) G. Ertl
Electron and Ion Spectroscopy of Solids, New York,
1978, p. 144
- (4) W. Fischer und P. Wissmann
Proc. 7th intern. Vac. Congr. Vienna 1977, p. 2169
- (5) G. Wedler und D. Borgmann
J. Catalysis 44 (1976) 139
- (6) D. Dayal und P. Wissmann
in Vorbereitung
- (7) G. Wedler und R. Chander
Thin Solid Films 65 (1980) 53
- (8) G.C. Bond
Catalysis by Metals, London and New York, 1962
- (9) E. G. Schlosser
Heterogene Katalyse, Weinheim/Bergstr., 1972
- (10) P. Wissmann
Springer Tracts in Modern Physics, 77 (1977) 1
- (11) G. Alshorachi
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1979
- (12) D. Dayal
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1976
- (13) H. Geiger
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1979
- (14) J. Ertel
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1979

- (15) A. F. Bogenschütz
Ätzpraxis für Halbleiter, Carl Hanser Verlag,
München, 1967
- (16) R. Beldier und C. L. Wilson
New Methods of Analytical Chemistry, Chapman and
Hall, London, 1964, p. 270
- (17) B. Welz
Atomabsorptionsspektroskopie, Weinheim/Bergstr., 1972
- (18) G. Sauerbrey
Z. Phys., 155 (1959) 206
- (19) P. Wissmann
Dissertation, TU Hannover, 1967
- (20) P. Lindner
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1970
- (21) W. Fischer
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1976
- (22) H. Neff
Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-
Analyse, München, 1962
- (23) I. W. M. Du Mont, H. A. Kirkpatrick
Phys. Rev. 37 (1931) 136
- (24) F. W. Jones
Proc. Roy. Soc. London 166A (1938) 16
- (25) L. Alexander
J. Appl. Phys. 25 (1954) 155
- (26) C. N. J. Wagner
Acta Metallurgica 5 (1957) 427
- (27) C. N. J. Wagner, A.S. Tetelmann, H.M. Otte
J. Appl. Phys. 33 (1962) 3080
- (28) C.A. Johnson
Acta Cryst. 16 (1963) 490

- (29) R.W. Vook, F. Witt
J. Vac Sci. Technol. 2 (1965) 49
- (30) F. Witt, R.W. Vook
J. Appl. Phys. 39 (1968) 2773
- (31) G. Wedler und P. Wissmann
Thin Solid Films 2 (1968) 391
- (32) R.W. Vook, F. Witt
J. Vac Sci. Technol. 2 (1965) 243
- (33) A.R. Stokes, A.J.C. Wilson
Proc. Cambridge Phil. Soc. 38 (1942) 313
- (34) G. Wedler und P. Wissmann
Z. Naturforsch. 23 a (1968) 1544
- (35) G. Wedler und P. Wissmann
Z. Naturforsch. 23 a (1968) 1537
- (36) W. Fischer und P. Wissmann
Z. Naturforsch. 31 a (1976) 190
- (37) G. Wassermann, J. Grewen
Texturen metallischer Werkstoffe
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962
- (38) N. Morita, N. Inoue
J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 694
- (39) J. Kruger, H.T. Yolken
Corrosion 20 (1964) 29 t
- (40) S.S. Lau, S.Y. Feng, J.O. Olowolafe and M.A. Nicolet
Thin Solid Films 25 (1975) 415
- (41) Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, Teil 1
Berlin 1971
- (42) W. Fischer und P. Wissmann
Z. Naturforsch. 31 a (1976) 183
- (43) H.T. Spath, H.G. Winkler, K. Torkar
Reactivity of Solids Chapman and Hall, London (1972) 745

- (44) M.J. Graham, M. Cohen
J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1430
- (45) A.T. Fromhold, Jr.
Theory of Metal Oxidation, Amsterdam-New York-Oxford, 1976
- (46) J. Benard
L'Oxydation des Métaux, Paris, 1962, Tome I, p. 183
- (47) L.S. Darken, R. W. Gurry
J. Amer.chem. Soc. 68 (1946) 798
- (48) W.E. Boggs, R.H. Kachik, G.E. Pellissier
J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 539
- (49) JCPDS-POWDER DIFFRACTION FILE
1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA
- (50) W.E. Boggs, R.H. Kachik, G.E. Pellissier
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 32
- (51) K. Sagel
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958
- (52) B. Borie, C.J. Sparks, Jr., J.V. Cathcart
Acta Met., 10 (1962) 691
- (53) H.T.G. Nilsson, J.E. Sundgren, P. Nath
Thin Solid Films 56 (1979) L9
- (54) D.A. Channing und M.J. Graham
J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 389
- (55) K. Hauffe
Reaktionen in und an festen Stoffen
Berlin-Göttingen-Heidelberg (1955)
- (56) J.V. Cathcart, F.F. Petersen, C.J. Sparks, Jr.
J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 664
- (57) R.J. Hussey, G.J. Sproule, D. Caplan, M.J. Graham
Oxidation of Metals 11 (1977) 65
- (58) M.J. Graham, M. Cohen
J. Elektrochem. Soc. 116 (1969) 1430

- (59) W. Arabczyk, H. Müssig
Thin Solid Films 34 (1976) 103
- (60) T. Horiguchi, S. Nakanishi
Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Part 2 (1974) 89
- (61) A. Nishigima, Y. Nihei, M. Kudo, H. Kamada
Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Part 2 (1974) 93
- (62) K. Hauße
Oxidation von Metallen und Metallegierungen
Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956
- (63) E. Fromm, E. Gebhardt
Gase und Kohlenstoff in Metallen, Berlin, Heidelberg,
New York 1976
- (64) G. V. Samsonov
The Oxide Handbook, New York, Washington, London 1973
- (65) F. Wehking, H. Beckermann, R. Niedermayer
Thin Solid Films 36 (1976) 265
- (66) J.B. Cohen, C.N.J. Wagner
J. Appl. Phys. 33 (1962) 2073
- (67) T.B. Light, C.N.J. Wagner
J. Vac. Sci. Technol., 3 (1965) 1
- (68) R.W. Vook, F. Witt
Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Proceed.
Intern.Symposium Clausthal-Göttingen 1965, S. 188
- (69) K. Spiegel
Surface Sci. 7 (1967) 125
- (70) L. Bakker
Z. Phys. 212 (1968) 104
- (71) H. Geiger und P. Wissmann
Appl. Surface Sci. 1980, im Druck
- (72) Y. Namba, T. Mori
J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 693
- (73) G. Tammann, F. Arntz
Z. anorg.allgem. Chem. 191 (1930) 45

- (74) F. Tödt, R. Freier, W. Schwarz
Z. Elektrochem. 53 (1949) 132
- (75) E. Raub, A. von Polaczek-Wittek
Z. Metallkde. 34 (1942) 275
- (76) P. Rudolf
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1976
- (77) M. Ritter
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1976
- (78) H. Betz
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1977
- (79) P. Löchner
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1977
- (80) G.A. Hutchins and A. Shepela
Thin Solid Films 18 (1973) 343
- (81) S.S. Lau, W.K. Chu, J.W. Mayer and K.N. Tu
Thin Solid Films 23 (1974) 205
- (82) U. Köster, D.R. Campbell and K.N. Tu
Thin Solid Films 53 (1978) 129

A Einleitung

Viele Erkenntnisse über den Ablauf heterogen-katalytischer Reaktionen wurden unter stark idealisierten Bedingungen erhalten. So dienten als Katalysatoren oft dünne Schichten reiner Metalle, die unter Ultrahochvakuumbedingungen auf geeignete Träger aufgedampft wurden (1). Es zeigte sich dabei, daß die katalytischen Eigenschaften im allgemeinen durch Struktur und Orientierung der Festkörperoberflächen mitbestimmt werden (2,3). Informationen hierüber kann man u. a. auch aus Röntgenbeugungsversuchen erhalten.

Nachdem kürzlich eine Ultrahochvakuum-Beugungskammer entwickelt wurde (4), die in situ die röntgenographische Aufklärung von Filmstrukturen gestattet, ohne die Filme zwischenzeitlich der Atmosphäre aussetzen zu müssen, interessierten vor allem Informationen über die gegen Luftsauerstoff empfindlichen Eisenfilme (5). Ferner wurden Silber- (6) und Palladiumfilme (7) mit in das Untersuchungsprogramm einbezogen. Alle drei Metalle spielen bei verschiedenen katalytischen Umsetzungen eine wichtige Rolle (1, 3, 8, 9).

Einige Angaben über die Struktur von Filmen dieser Metalle, die auf Glas aufgedampft wurden, liegen bereits in der Literatur vor. Sie wurden aus Messungen des elektrischen Widerstandes (1,10), der Thermokraft (11) und des Elektronenaustrittspotentials (12) abgeleitet. In neuester Zeit wurden auch die Beugung langsamer Elektronen (13) und die Photoelektronenspektroskopie (14) mit Erfolg eingesetzt. Allerdings erhält man mit allen diesen Methoden nur indirekte Informationen über die Struktur der Filme. Die Röntgenstrukturanalyse vermag dagegen quantitative Angaben über Korngröße, Gitterkonstanten oder Filmorientierung zu liefern.

Alle diese Kenngrößen hängen noch in empfindlicher Weise von den Herstellungsparametern der Filme ab. Die Zahl der Herstellungsparameter ist dabei sehr groß, z.B. Aufdampftemperatur, Aufdampfgeschwindigkeit, Schichtdicke, Aufdampfdruck, Substratbeschaffenheit, Temperungstemperatur, Aufheizgeschwindigkeit um nur einige zu nennen. In der vorliegenden Arbeit konzentriert sich das Interesse auf den Einfluß von Substratorientierung, Schichtdicke und Temperungstemperatur. Die Substratorientierung konnte durch Verwendung einkristalliner Siliziumträger unterschiedlicher Schnittflächenorientierung variiert werden.

In einem weiteren Schritt wird das Oxidationsverhalten der Eisen- und Silberfilme in einem Druck- und Temperaturbereich von 10 - 100 mbar bzw. 250°C - 300°C untersucht und mit Ergebnissen von kompaktem Material verglichen. Diese Messungen konnten mit Hilfe der UHV-Beugungskammer ebenfalls erstmalig durchgeführt werden.

B Experimenteller Aufbau, Auswertung

1. UHV-Pumpstand

Sämtliche Aufdampffilme wurden im Ultrahochvakuum hergestellt. Zur Erzeugung des Ultrahochvakuums wurde die in Abb. 1 schematisch dargestellte Apparatur benutzt. Das Vorvakuum wurde mit zwei Sorptionspumpen, das Ultrahochvakuum mit einer Ionengetterpumpe (Pa. Leybold Heraeus, Typ I Z 50) erzeugt. Zur Überprüfung des Vorvakuums diente ein Thermotron, für die Druckmessung im UHV-Teil standen ein Ionisationsmanometer (IM 41) sowie ein ausheizbares Thermovac für die Kontrolle von Gaszugaben zur Verfügung. Die H_2 - und O_2 -Gaszugaben erfolgten durch Beheizen eines Pd-Röhrchens bzw. aus kommerziellen Glasampullen über ein Dosierventil. Der ausheizbare UHV-Teil konnte bis zu einem Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ Pa evakuiert werden.

2. Aufdampfzelle

Die Herstellung der Filme erfolgte zum Teil in der in Abb. 2 gezeigten Aufdampfzelle, zum anderen Teil in der UHV-Beugungskammer (vergl. Abschnitt 6). Die drei Ansatzstutzen der Aufdampfzelle enthalten beglaste Wolframdurchführungen mit angepunkteten Molybdänblechbacken für die Halterung der Siliziumträger. Ferner enthält die Zelle zwei als Haltevorrichtungen ausgebildete Fenster für Glasträger. Durch eine zentrische Anordnung der Aufdampfwendel im Mittelpunkt der Zelle können für die verschiedenen Trägerproben einer Aufdampfserie alle wichtigen Herstellungsparameter als nahezu konstant angesehen werden.

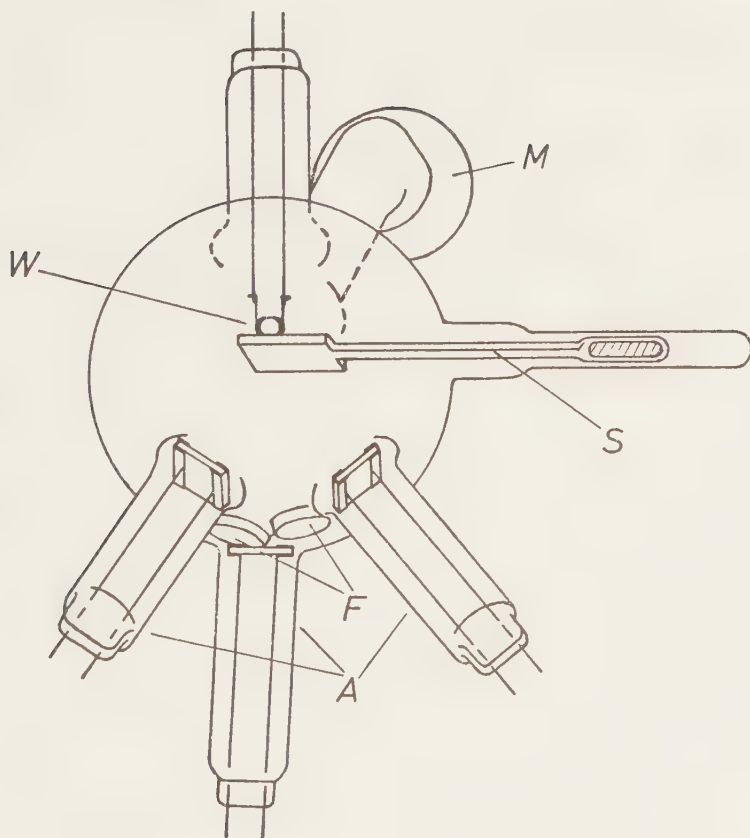


Abb. 2 Aufdampfzelle

- A = Ansatzstutzen
- M = Metallflansch
- W = Wendel
- S = Schieber
- F = Fenster

3. Aufdampfquellen und Probenpräparation

Zur Erzeugung der Eisen- und Palladiumfilme dienten spektral-reine Drähte (Firma MRC, München), von welchen durch direkte Stromheizung abgedampft wurde. Die Drähte wurden vor dem Aufdampfprozeß zu Reinigungszwecken in H_2 -Atmosphäre einige Stunden geglüht. Zur Herstellung der Silberfilme dienten Silberkugeln, welche mittels Silberdraht auf gereinigte Wolframwendeln aufgeschmolzen wurden.

Als Substrate wurden in der vorliegenden Arbeit Glasplatten sowie (111)-, (110)- und (100)-orientierte Siliziumeinkristalle verwendet. Die Glasplatten wurden mittels Chromschwefelsäure und anschließendes Spülen in destilliertem Wasser gereinigt. Bei den Siliziumkristallen (Fa. Wacker, München) war dagegen eine Politur erforderlich. Hierzu diente eine Politurlösung (15) der Zusammensetzung 22 Vol.% HF (40 %), 56 Vol.% HNO_3 (65 %) und 22 Vol.% Essigsäure (98 %). Nach einer Behandlung von einigen Minuten zeigten die Proben eine spiegelnde glatte Oberfläche und konnten nach Spülen in H_2O in die Probenhalterungen eingesetzt werden. Diese Halterungen dienten gleichzeitig als elektrische Kontakte. Nach einer "Zündung" bei relativ hoher Spannung (bis 120 V unter Strombegrenzung) konnten die Trägerkristalle mittels einer Konstantstromquelle bei den gewünschten Temperaturen geglüht werden.

4. Schichtdickenbestimmung

Die aufgedampften Eisenfilme wurden mit Salzsäure vom Träger abgelöst und die Metallmenge durch Bildung des o-Phenanthrolin-komplexes kolorimetrisch bestimmt (16). Die Silberfilme wurden mit Salpetersäure abgelöst. Nach geeigneter Verdünnung wurde die Silbermenge in einem Atomabsorptionsspektrometer (17) ermittelt. Die Filmdicke d ergibt sich dann jeweils gemäß

$$d = \frac{m}{F \cdot \rho}$$

wobei m = Filmmasse, ρ = Dichte des kompakten Materials und F = Filmfläche bedeuten.

Zur Schichtdickenbestimmung der Palladiumfilme diente ein nach der Schwingquarzmethode (18) arbeitendes Meßsystem der Firma Kronos/VARIAN.

5. Röntgenapparatur

Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten in Fortsetzung früherer Arbeiten (19 - 21) an einer kommerziellen Diffraktometereinrichtung (Fa. Philips), bestehend aus Großwinkelgoniometer und Texturanalysator. Die Röntgenstrahlung wurde mit einem Gleichspannungs-Feinstruktur-Röntgenapparat (Fa. C.H.F. Müller, Hamburg, Typ 111) mit maximaler Leistungsaufnahme von 800 W erzeugt. Für die Beugungsversuche wurde die K_{α} -Strahlung einer Kupfer-Feinstrukturrohre verwendet, die gleichzeitig erzeugte K_{β} -Strahlung wurde durch ein Nickelfilter weitgehend ausgeblendet.

Die gebeugte Röntgenstrahlung wurde über ein Proportionalzählrohr mit nachfolgendem Impulshöhendiskriminator registriert. Da die Beugungsanlage mit einem automatischen Schrittschaltwerk und einer Druckereinheit ausgerüstet ist, können die Beugungsreflexe wahlweise Punkt für Punkt registriert oder auch kontinuierlich über einen Schreiber vermessen werden. Bei punktwiser Vermessung konnte bei intensitätsschwachen Reflexen durch hohe Impuls- bzw. Zeitvorwahl die Meßgenauigkeit erheblich gesteigert werden.

Den Strahlengang im Großwinkelgoniometer und im Texturanalysator zeigt Abb. 3. Die Filmträger wurden in beiden Anordnungen so justiert, daß für die Filmoberfläche die Bragg-Brentanosche Fokussierungsbedingung (22) erfüllt war. Während im Großwinkelgoniometer nur Reflexionen an parallel zur Filmoberfläche ausgerichteten Netzebenen erfaßt werden können, hat man mit dem Texturanalysator die Möglichkeit, auch Reflexionen an gegenüber der Filmoberfläche geneigten Netzebenen zu untersuchen.

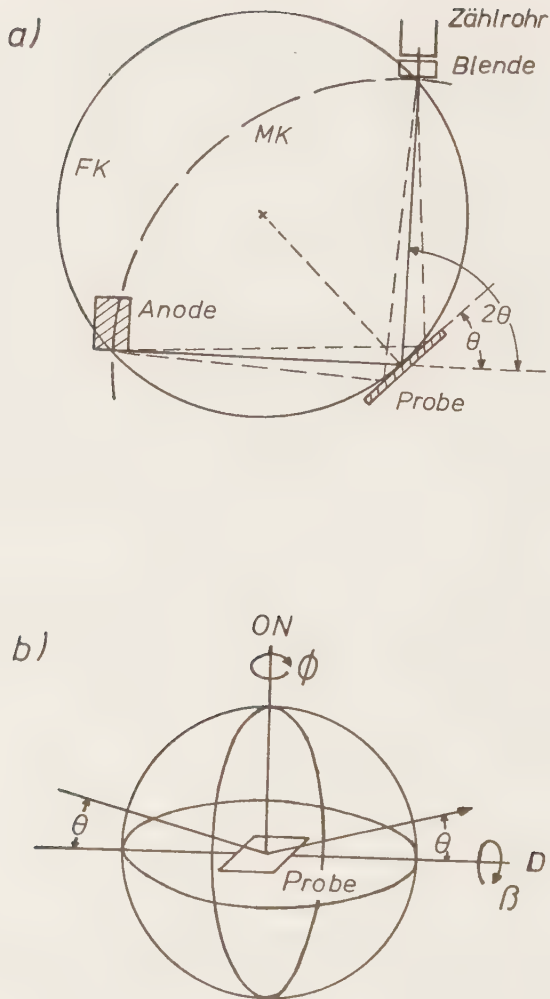


Abb. 3 a) Strahlengang im Großwinkelgoniometer
FK = Fokussierungskreis, MK = Meßkreis
b) Strahlengang im Texturanalysator
ON = Oberflächennormale, D = Drehachse (β),
 θ = Glanzwinkel

6. UHV-Beugungskammer

Während in dem kommerziellen Goniometer Untersuchungen nur an Luft möglich waren, konnten in der bereits früher entwickelten UHV-Beugungskammer (4) die im UHV aufgedampften Filme in situ röntgenographisch vermessen werden. In Abb. 4 ist die Beugungsanordnung schematisch dargestellt. Der Kammerkopf K, bestehend aus einem Quarzglaszylinder, besitzt ein eingezähtes zylindrisches Fenster von etwa 0,2 mm Dicke. Über mehrere Glasübergänge ist er an einen Metall-Glas-Übergang angeschmolzen. Der Metallschlauch M bildet eine flexible Kopplung der Beugungsanordnung an den im Abschnitt 1 beschriebenen UHV-Pumpstand.

Aufgrund einer im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu angefertigten Probenhalterung ist die bisher für jeden neuen Film notwendige und zeitraubende Justierung überflüssig geworden. Mehrere elektrische Durchführungen erlauben Widerstands- und Temperaturmessungen an der Probe, weiterhin ist eine Kühlvorrichtung für den Probenträger vorgesehen. Abb. 5 zeigt die UHV-Beugungskammer mit der neuen Probenhalterung.

7. Auswerteverfahren

Bevor auf die Meßergebnisse eingegangen wird, sollen zunächst die verwendeten Auswerteverfahren und die Methoden, nach welchen aus den Beugungsreflexen Rückschlüsse auf die strukturellen Verhältnisse in den Filmen gezogen werden, kurz dargestellt werden.

7.1 Gitterkonstantebestimmung

Vor Beginn der röntgenographischen Untersuchungen an den Filmen wurde die Justierung der jeweiligen Beugungsanordnung durch Eichmessungen überprüft. Als Eichpräparate dienten ein 0,5 mm dickes Blech aus spektralreinem Nickel, welches bei etwa 1000°C im UHV getempert worden war, oder ein entsprechend behandeltes Goldblech.

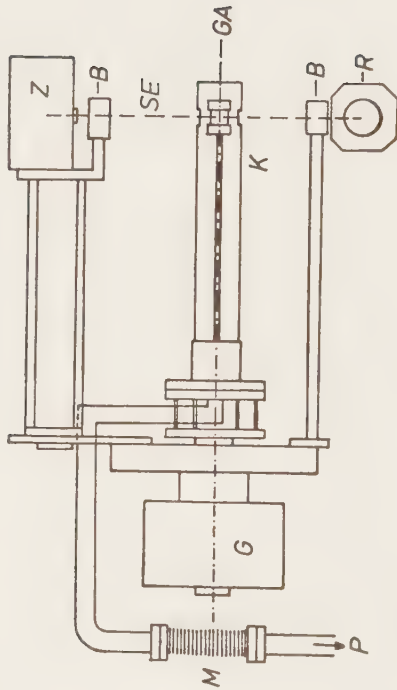


Abb. 4 UHV-Beugungsanordnung

K =	Beugungskammer	SE =	Strahlenebene
R =	Röntgenröhre	GA =	Goniometerachse
B =	Blende	M =	Metallschlauch
Z =	Zählrohr	P =	Anschluß zum
G =	Goniometer		UHV-Pumpstand

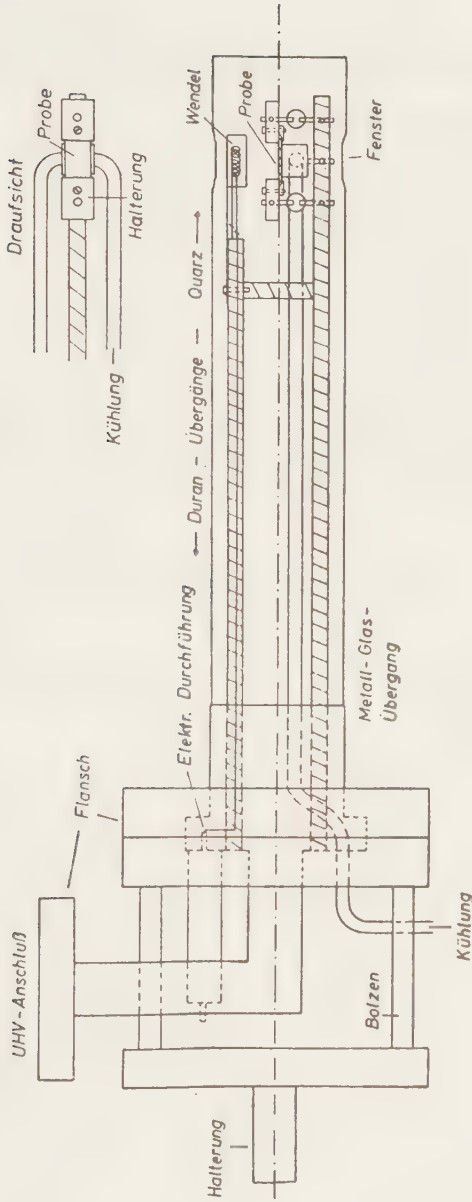


Abb. 5 UHV - Beugungskammer mit Probenhalterung (Schnitt)

Die Gitterkonstante a läßt sich bei kubischen Kristallen nach der bekannten Bragg-Gleichung berechnen:

$$a_{hkl} = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta} \quad (1)$$

h, k, l = Millersche Indizes
 λ = Wellenlänge der verwendeten Kupfer- K_{α} -Strahlung
 θ = Glanzwinkel

Die nach dieser Gleichung ermittelten a_{hkl} werden zweckmäßig in Abhängigkeit von $\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}$ dargestellt. Die systematischen Fehler verursachen nämlich eine Änderung der Gitterkonstanten Δa , die sich nach folgender Beziehung (2) erfassen läßt:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\varepsilon \cdot \text{ctg}^2 \theta}{3} + \frac{\cos^2 \theta}{4 \mu R} + \frac{\bar{\delta}^2 \text{ctg}(2\theta) \cdot \text{ctg} \theta}{48} + \frac{S \cos^2 \theta}{R \sin \theta} \quad (2)$$

ε = halber Öffnungswinkel des einfallenden Strahlenbündels
 μ = Absorptionskoeffizient
 R = Meßkreisradius
 $\bar{\delta}$ = Gesamthöhendivergenz des Strahlenganges
 S = Abweichung vom Meßkreiszentrum

Die vier Summanden in Gl. (2) berücksichtigen der Reihe nach den Einfluß des ebenen Präparates, der Präparatabsorption, der Vertikaldivergenz der Röntgenstrahlung sowie der exzentrischen Präparatanordnung.

Im allgemeinen überwiegt der Einfluß der exzentrischen Präparatanordnung, d.h. es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Gitterkonstantenänderung Δa und dem Quotienten $\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}$. Die Meßwerte für das Eichpräparat lagen bei dieser Auftragung tatsächlich recht gut auf einer Geraden, die Extrapolation auf $\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} = 0$ ergab für die Gitterkonstante a stets gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

7.2 Trennung des K_{α} -Dubletts

Da die Reflexionen der beiden K_{α} -Komponenten bei Filmen in der Regel nicht aufgelöst werden, erfährt das Linienprofil durch die Überlagerung des K_{α} -Dubletts eine zusätzliche Linienverschiebung und Verbreiterung. Zur Trennung der Effekte können folgende Korrekturverfahren herangezogen werden:

- a) Bei schwacher Überlagerung des K_{α} -Dubletts, welche sich in einer teilweisen aufspaltung des Profils äußert, kann die Reflexüberlagerung nach der Methode von Du Mont und Kirkpatrick (23) getrennt werden. Dabei wird angenommen, daß die einzelnen sich überlagernden Reflexe die gleiche Linienform besitzen und sich nur um einen Amplitudenfaktor $k = 1/2$ unterscheiden. Für den Gesamtreflex gilt

$$F(x) = f(x) + k \cdot f(x-\delta) \quad (3)$$

Die Kurve für den K_{α_1} -Reflex erhält man dann gemäß Reihenentwicklung zu

$$f(x) = F(x) - k \cdot F(x-\delta) + k^2 \cdot F(x-2\delta) - k^3 \cdot F(x-3\delta) + \dots \quad (4)$$

Entsprechend dieser Gleichung kann $f(x)$ aus dem gemessenen Reflexprofil $F(x)$ bequem auf graphischem Wege ermittelt werden.

- b) Bei sehr starker Überlagerung der K_{α} -Reflexe, d.h. bei symmetrischen Reflexen ohne merkliche Schulter, kann man die Gitterkonstanten dadurch ermitteln, daß man in Gl. (1) die Wellenlänge der K_{α} -Mischstrahlung einsetzt. Die gemessene Halbwertsbreite B_0 läßt sich nach einem Verfahren von Jones (24) korrigieren, indem man gemäß Abb. 6 mit Hilfe des Abstandes δ zwischen K_{α_1} und K_{α_2} -Linie die Halbwertsbreite B unmittelbar entnimmt.

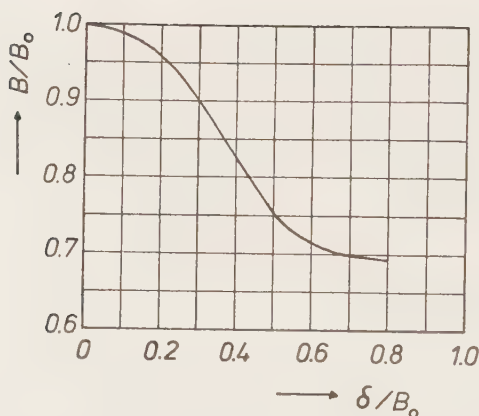


Abb. 6 Korrekturkurve zur Berechnung der K_1 -Linienbreite B aus der gemessenen Linienbreite B_0 nach Jones (24).

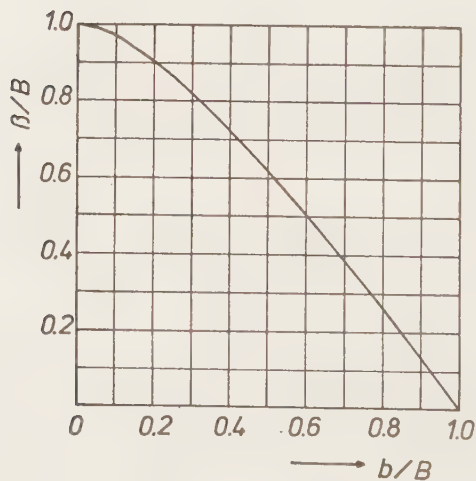


Abb. 7 Korrekturkurve zur Berechnung der physikalischen Linienbreite β aus der Linienbreite B und der instrumentellen Linienverbreiterung b .

7.3 Einfluß der instrumentellen Verbreiterung

Für die Auswertung interessant ist allein die sogenannte physikalische Linienbreite β der K_{α_1} -Komponente, welche die eigentliche Information über das Gitter beinhaltet. Dieser überlagert sich eine instrumentelle Verbreiterung, die durch das begrenzte Auflösungsvermögen der verwendeten Apparatur bedingt ist. Bei einer Trennung beider Effekte geht man folgendermaßen vor. Hat man die Halbwertsbreite B des K_{α_1} -Reflexes ermittelt, so läßt sich aus der in Abb. 7 dargestellte Korrekturkurve nach Alexander (25) die gesuchte physikalische Linienbreite β entnehmen, wenn b bekannt ist. Die instrumentelle Linienbreite b wurde im vorliegenden Fall aus den oben geschilderten Eichmessungen an hochgetemperten Nickel- bzw. Goldblechen erhalten.

8. Untersuchungen mit dem Großwinkelgoniometer

8.1 Linienverschiebungen

Röntgenstrahlung definierter Wellenlänge erzeugt an einem idealen, unverzerrten Gitter einer bestimmten Substanz je nach untersuchter Netzebene Reflexionen unter ganz bestimmten Glanzwinkeln. Verschiebungen gegenüber dieser Winkellage können sowohl durch Stapelfehler als auch durch thermisch-induzierte Spannungen hervorgerufen werden.

Nach Wagner (26) haben Verformungsstapelfehler, äußere Stapelfehler und Zwillingsstapelfehler unterschiedliche Einflüsse auf die Linienverschiebung. Bei Verformungsstapelfehlern in den (111)-Ebenen von kfz-Metallen läßt sich der Einfluß auf die Linienverschiebung durch

$$\frac{\Delta a_{hkl}}{a} = \alpha_i \cdot (G_{hkl} + J_{hkl} \cdot \tau) \quad (5)$$

beschreiben (27). Dabei bedeuten α_i die Verformungsstapelfehlerdichte, τ eine zusätzliche Änderung des Netzebenenabstands an der Störung, G_{hkl} und J_{hkl} sind orientierungsabhängige Zahlenfaktoren.

Eine entsprechende relative Gitterkonstantenänderung beobachtet man bei Verformungsstapelfehlern in krz-Metallen, z.B. ergibt sich die Linienverschiebung für (112)-Ebenen zu (27)

$$\frac{\Delta a_{hkl}}{a} = J'_{hkl} \cdot \alpha_i \cdot \tau \quad (6)$$

Während äußere Stapelfehler bei kleinen Stapelfehlerdichten Linienverschiebungen verursachen, die denen der Verformungsstapelfehler genau entgegengesetzt sind (28), bewirken Zwillingstapelfehler keine merklichen Linienverschiebungen (29).

Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß die Gitterverzerrungen in auf Glas aufgedampften Filmen auf thermisch induzierte Spannungen zurückzuführen sind. Sie entstehen durch Aufheizen des Films beim Aufdampfprozeß oder beim Tempern und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur (30, 31). Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Unterlage kann der Film hierbei in der Filmebene gedehnt werden, wodurch je nach Kristallitorientierung unterschiedlich starke Gitterkontraktionen senkrecht zur Filmebene hervorgerufen werden.

Während für Stapelfehler je nach Kristallitorientierung sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme der Gitterkonstanten, bezogen auf den Mittelwert, beobachtet werden sollte, ist für thermisch induzierte Spannungen immer nur eine Erniedrigung zu erwarten. Die relative Erniedrigung berechnet sich zu (19)

$$\frac{\Delta a_{hkl}}{a} = (\alpha_f - \alpha_u) \cdot \Delta T \cdot \frac{\epsilon_{3hkl}}{\epsilon} \quad (7)$$

$\frac{\Delta a_{hkl}}{a}$	= relative Änderung der Gitterkonstanten
$\epsilon_{3_{hkl}}$	= Dehnung des Filmgitters in der Richtung senkrecht zur Filmebene
ϵ	= Dehnung des Filmgitters in der Filmebene
α_f	= thermischer Ausdehnungskoeffizient des Metallfilms
α_u	= thermischer Ausdehnungskoeffizient der Filmunterlage
ΔT	= wirksame Temperaturdifferenz

8.2 Reflexverbreiterung

Die Linienverbreiterung eines Beugungsreflexes kann, nach Korrektur des instrumentellen Einflusses, entweder durch die geringe Größe der Kristallite oder wiederum durch Gitterverzerrungen hervorgerufen werden. Der Einfluß der beiden Effekte läßt sich trennen, wenn man für das Linienprofil eine Cauchy Verteilungsfunktion ($y = (1+k^2x^2)^{-1}$) annimmt. Daß dies im vorliegenden Fall eine sehr gute Näherung darstellt, wurde im Verlauf der Messungen mehrfach überprüft. Dann ergibt sich für die physikalische Linienbreite β in Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ (32)

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{D_e \cdot \cos \theta} + 2\bar{\epsilon} \cdot \tan \theta \quad (8)$$

- β = physikalische Linienbreite
 K = Scherrersche Konstante (0,9)
 λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung
 $\bar{\epsilon}$ = mittlere Gitterdehnung
 D_e = effektive Kristallitgröße, deren Größe im allgemeinen noch von Stapelfehlern bestimmt wird.

Der erste Summand liefert den Beitrag, der im wesentlichen von der geringen Kristallitgröße herrührt, der zweite Summand berücksichtigt den Einfluß der mittleren Gitterverzerrungen. Zur Trennung der beiden Einflüsse trägt man

$\beta \cdot \cos \theta$ gegen $\sin \theta$ graphisch auf. Die Steigung der Geraden auf welcher die Meßpunkte liegen sollten, ist dann ein Maß für die Gitterverzerrungen, während die Extrapolation auf $\sin \theta = 0$ die effektive Kristallitgröße liefert.

Bei Aufdampffilmen wird jedoch häufig beobachtet, daß die verschieden indizierten Reflexe nicht allesamt auf einer Geraden liegen. Dieser Befund kann z. B. durch Stapelfehler (27,28) hervorgerufen werden. Zu beachten ist aber, daß bei den Aufdampffilmen die reflektierenden Netzebenen stets parallel zur Filmunterlage ausgerichtet sind. Reflexe unterschiedlicher Indizierung stammen also von verschiedenen Kristalliten. Diese können sich insbesondere in Form (33) und Größe (34) unterscheiden, was ebenfalls zu Abweichungen gegenüber Gl. (8) führt.

9. Untersuchungen mit dem Texturanalysator

Hierbei wird entweder bei festgehaltenem Glanzwinkel 2θ und festem Azimut ϕ die gebeugte Strahlung in Abhängigkeit vom Neigungswinkel β in einem sogenannten Texturprofil aufgezeichnet oder bei festem Glanzwinkel 2θ und festem Neigungswinkel β die Azimutabhängigkeit registriert (35,36).

Trägt man die gefundenen Abhängigkeiten in das Netz einer stereographischen Projektion ein und verbindet Punkte gleicher Intensität in Höhenlinien, so ergibt sich für jeden vorgegebenen festen Glanzwinkel eine charakteristische Polfigur (37).

Während der Strahlengang bereits in Abb. 3 skizziert wurde, zeigt Abb. 8 schematisch eine Polfigur eines Eisenfilms sowie das zugehörige Texturprofil. Das Texturprofil gibt die Intensitätsverteilung längs des Schnittes S durch den Mittelpunkt der Polfigur wieder. Charakteristische Größen solcher Texturprofile sind die Halbwertsbreiten β_H der Haupt- und Nebenmaxima und die Winkellage der Nebenmaxima β_m . Die

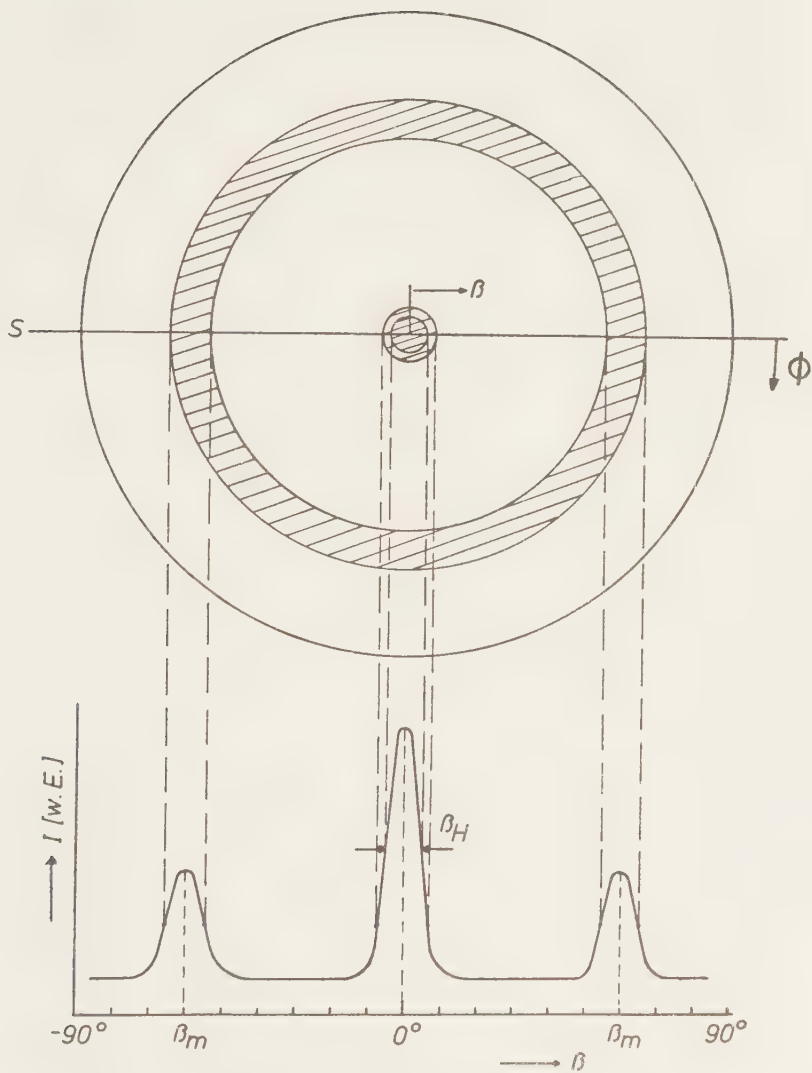


Abb. 8 Polfigur mit zugehörigem Texturprofil
(schematische Darstellung)

Halbwertsbreite β_H beschreibt die Streuung der Textur, d.h. die Verkipnungen der Kristallitnetzebenen gegen die Filmoberfläche. Nebenmaxima treten auf, wenn die Kristallite aus der Nullage ($\beta = 0^\circ$) um den Winkel β_m geneigt werden, welcher einem Winkel zwischen verschieden indizierten Netzebenen entspricht.

C Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

1. Strukturuntersuchungen an reinen Eisenfilmen

Eisen und Nickel sind sich in ihren physikalischen Eigenschaften ziemlich ähnlich, bei Zimmertemperatur liegen die beiden Metalle aber in unterschiedlichen Gitterstrukturen vor. Abgesehen von den in der Einleitung genannten Gründen war es deshalb interessant zu studieren, ob sich in den Abhängigkeiten von den Aufdampfparametern Ähnlichkeiten zeigen, oder ob das kubischraumzentrierte Eisen ein von Nickel und anderen untersuchten kubischflächenzentrierten Metallfilmen abweichendes Verhalten aufweist.

Wie in den früheren Untersuchungen an Ni-, Au- und Cu-Filmen (19-21) wurde auch in der vorliegenden Arbeit im wesentlichen der Einfluß von Substratbeschaffenheit, Schichtdicke und Temperungstemperatur auf die röntgenographisch beobachtbaren Struktureigenschaften wie Gitterkonstante, Kristallitgröße und Kristallitorientierung untersucht. Beim Eisen war insbesondere auch der Einfluß der Atmosphäre auf die Struktur zu prüfen.

1.1 Einfluß der Atmosphäre auf die Struktur der Eisenfilme

An Eisenfilmen, welche im UHV aufgedampft und röntgenographisch an Luft untersucht werden sollen, ist beim Belüften eine starke Wechselwirkung der Oberflächenatome mit Atmosphäregasen, vor allem mit Sauerstoff, zu erwarten. Z. B. wurde bei Untersuchungen an Nickelfilmen von Morita und Inoue (38) eine Aufweitung des Gitters beobachtet, nachdem sie die bei $5 \cdot 10^{-5}$ Pa aufgedampften Filme der Atmosphäre ausgesetzt hatten. Diese Aufweitung des Nickelgitters konnte jedoch durch Messungen unter UHV-Bedingungen (21) nicht bestätigt werden. Hier wurde beim Belüften lediglich eine geringe Intensitätsab-

nahme festgestellt, welche auf die zusätzliche Absorption der Röntgenstrahlung durch die in die Zelle eingeströmte Luft erklärt werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit konnte an einem im UHV auf ein Glassubstrat aufgedampften Eisenfilm durch den Atmosphären- einfluß keine Änderung bezüglich Reflexlage und Reflexbreite festgestellt werden. Auch innerhalb der Zeitdauer von etwa einer Woche traten bei Zimmertemperatur durch den Atmo- sphäreneinfluß keine röntgenographisch meßbaren Struktur- änderungen auf. Registriert wurde lediglich eine sehr ge- ringe Intensitätsabnahme. Diese kann als Folge der einge- lassenen Luft durch zusätzliche Absorption der Röntgen- strahlung und durch die um einige Atomlagen verminderte Schichtdicke des reinen Eisenfilms aufgrund der sicherlich stattfindenden Oxidation erklärt werden. Nach ellipsome- trischen Messungen von Kruger und Yolken (39) an im UHV hergestellten Eisenfilmen bildet sich durch Sauerstoffein- wirkung (10^5 Pa, 25°C) innerhalb einiger Minuten ein Oxid- film von etwa $25 \text{ \AA}$, dessen Dicke sich auch nach einigen Stun- den nicht ändert.

Aus den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen bezüglich des Atmosphäreneinflusses kann gefolgert werden, daß die Struktur der tieferliegenden Netzebenen der Eisen- filme durch eine dünne Oberflächenoxidschicht nicht beein- flußt wird. Weiterhin zeigen die Messungen, daß eine merk- liche Diffusion von Fremdatomen, insbesondere von Sauerstoff, in die Volumenphase der Eisenfilme nicht vorliegt, da diese gegebenenfalls durch Gitterverzerrungen in Erscheinung treten sollte.

Nachdem durch UHV-Messungen nachgewiesen war, daß sich an Luft die röntgenographischen Strukturdaten der Eisenfilme nicht ändern, konnten die weiteren röntgenographischen Untersuchungen je nach Zweckmäßigkeit am "normalen" Gonio- meter oder in der UHV-Beugungskammer durchgeführt werden.

1.2 Untersuchung der Linienverschiebung

In Tabelle 1 sind die für typische Beispiele ermittelten Strukturdaten zusammen mit den zugehörigen Aufdampfparametern aufgelistet.

Abb. 9 zeigt die Gitterkonstanten a_{hkl} , entsprechend Gl. 8 aufgetragen gegen den Quotienten $\cos^2\theta/\sin\theta$, für die Filme Nr. 2 a - c, die auf verschiedene Unterlagen aufgedampft wurden. Da die drei Filme gleichzeitig in der bereits beschriebenen Zelle (Abb. 2) bedampft wurden, sind alle übrigen Herstellungsparameter praktisch als konstant anzusehen. Man erkennt sofort, daß sämtliche a_{hkl} kleiner sind als die Gitterkonstanten für kompaktes Eisen (gestrichelte Linie); insbesondere ist stets a_{200} kleiner als die übrigen a_{hkl} . Besonders auffällig ist der relativ große Unterschied für die Filme auf verschieden orientierten Siliziumsubstraten.

Linienverschiebungen können prinzipiell durch Stapelfehler oder durch thermisch-induzierte Spannungen hervorgerufen werden (vergl. Kap. B, Abschn. 8.1). Abb. 10 zeigt die für beide Fälle berechnete Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Quotienten $\cos^2\theta/\sin\theta$. Die für die Berechnung nach Gl. 6 bzw. 7 erforderlichen Zahlenwerte werden der Literatur entnommen und sind noch einmal in Tab. 2 angegeben. Man erkennt, daß der Kurvenverlauf in Abb. 9 im wesentlichen auf thermisch induzierte Spannungen zurückgeführt werden muß.

Neben der Übereinstimmung im prinzipiellen Verlauf der Auftragung a_{hkl} gegen $\cos^2\theta/\sin\theta$ wird auch das Ausmaß der Gitterkontraktionen durch die Annahme thermisch-induzierter Spannungen gut wiedergegeben. Die gegenüber Fe/Glas etwas größeren Gitterkontraktionen für Fe/Si(110) können durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Glas und Silizium erklärt werden. Die relativ großen Gitterkonstantenerniedrigungen für Fe/Si(111) müssen dagegen auf zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Substrat und Unterlage

Tabelle 1

Film Nr.	Träger	Film- dicke [Å]	T _h °C	Gitterkonstante a _{hkl} [Å]				Kristallit- größe D _{hkl} [Å]				Reflexintensität I _{hkl} /I ₁₁₀			
				a ₁₁₀	a ₂₀₀	a ₂₁₁	a ₂₂₀	D ₁₁₀	D ₂₀₀	D ₂₁₁	D ₂₂₀	I ₁₁₀	I ₂₀₀	I ₂₁₁	I ₂₂₀
				<u>An Luft vermessen</u>											
1 a	Glas	200	320	2.86272	2.85893	-	-	165	150	-	-	1	0,5	-	-
1 b	Si(111)	"	"	2.86211	2.85582	2.85905	-	200	180	170	-	1	0,05	0,07	-
1 c	Si(110)	"	"	2.86514	-	2.86474	-	190	-	190	-	1	-	0,6	-
2 a	Glas	400	"	2.86090	2.85543	2.86160	2.86104	360	350	290	330	1	0,6	0,05	0,01
2 b	Si(111)	"	"	2.85576	2.84653	2.85763	2.85575	300	255	260	290	1	0,01	0,005	0,05
2 c	Si(110)	"	"	2.85969	2.85504	2.86047	2.85828	320	265	260	320	1	0,08	0,08	0,01
				<u>In UHV-Zelle vermessen</u>											
3	Glas	1800	100	2.85848	2.85582	2.85905	2.85998	270	210	210	270	1	0,7	0,15	0,01
			310	2.85666	2.85194	2.85735	2.85746	420	290	330	410	"	"	"	"
4	Si(111)	2000	80	2.85848	2.85465	2.85876	2.85998	250	170	240	280	1	0,06	0,13	0,03
			310	2.85787	2.85465	2.85876	-	480	400	400	-	"	"	"	-
5	Glas	3300	80	2.86090	-	-	-	300	-	-	-	1	0,06	0,05	-
			220	2.86241	2.85971	2.86160	2.86167	530	240	260	500	1	0,07	0,08	0,01

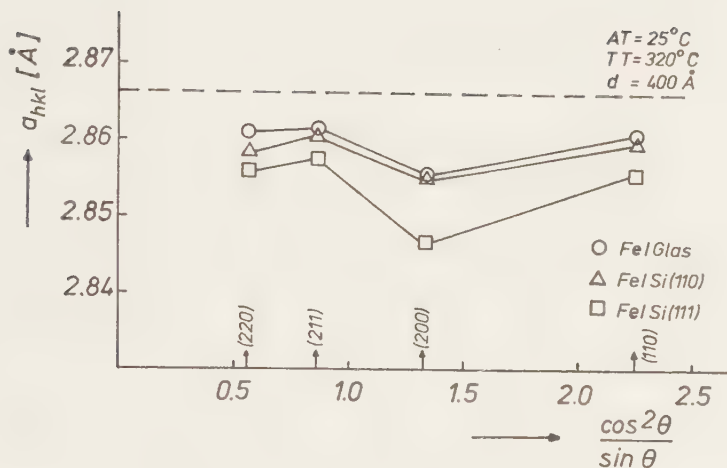


Abb. 9 Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Kristallitorientierung für verschiedene Substrate (Filme Nr. 2 a - c)

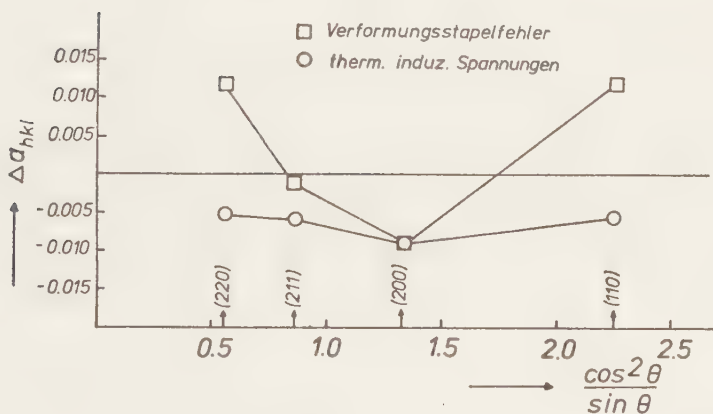


Abb. 10 Berechnete Werte für Δa_{hkl} unter der Annahme von therm. induz. Spannungen bzw. Verformungsstapelfehlern.

Tabelle 2

hkl	110	200	211	220	Lit.
J'_{hkl}	0,208	-0,167	0,021	0,208	(27)
$\varepsilon_{3hkl}/\varepsilon$	-0,700	-1,187	-0,785	-0,700	(30)
ΔT	: 300 K				
α_{Fe}	: $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$				
$\alpha_{Tempaxglas}$	: $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$				
$\alpha_{Si}(\text{polykristallin})$	: $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$				
					(41)
					(19)
					(41)

zurückgeführt werden. Einen Hinweis hierfür gibt die in Abschnitt 1.5 durchgeführte Texturanalyse, wonach auf dem (111)-orientierten Siliziumsubstrat epitaktisches Filmwachstum vorliegt.

Bei allen quantitativen Berechnungen müßte berücksichtigt werden, daß sich bei der angewandten Temperungstemperatur im Übergangsgebiet zwischen Siliziumträger und Eisenfilm eine Silizidschicht ausbilden kann. Derartige Silizide werden zumindest bei Temperaturen oberhalb 450°C mittels $^4\text{He}^+$ -Rückstreu-Analyse von Lau et al. nachgewiesen. Allerdings finden sich in der Literatur keine Angaben über die thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines solchen Silizides.

Zusätzlich wurden noch 200 Å bzw. 2000 Å dicke Filme untersucht. Dabei ließ sich aber keine eindeutige Schichtdickenabhängigkeit für das Ausmaß der Gitterkontraktionen erkennen.

1.3 Untersuchung der Linienbreite

Die Betrachtung der Gitterkonstante hat bereits gezeigt, daß bei den untersuchten Eisenfilmen Gitterverzerrungen aufgrund von thermisch-induzierten Spannungen vorliegen. Diese Gitterverzerrungen sollten sich auch in einer Linienverbreiterung der Beugungsreflexe äußern, die sich einer Verbreiterung aufgrund der geringen Kristallitgröße überlagert. Bei geeigneter Auftragung der physikalischen Linienbreiten (vergl. Kap. B, Abschnitt 8.2) lassen sich jedoch die beiden Effekte trennen.

In Abb. 11 a und b sind für die bereits besprochenen Filme Nr. 2 ($d = 400 \text{ Å}$) auf Glas bzw. Si(111) die Werte $B \cdot \cos \theta$ gegen $\sin \theta$ aufgetragen. Abb. 11 c zeigt für den dickeren Film Nr. 3 ($d = 1800 \text{ Å}$) die Ergebnisse für zwei verschiedene Temperungstemperaturen. Für jeden dieser repräsentativen Filme sind die Meßwerte der Reflexe erster und zweiter

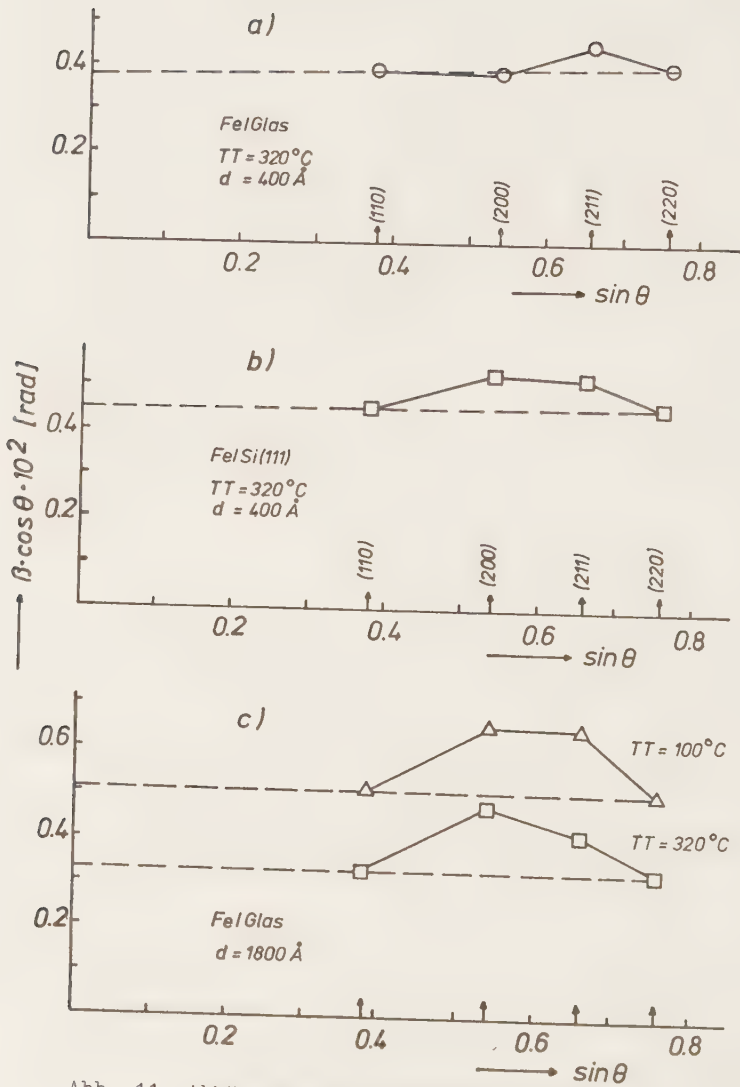


Abb. 11 Abhängigkeit der physikalischen Linienbreite β von $\sin \theta$ für die Eisenfilme Nr. 2 a (a)
 Nr. 2 b (b)
 Nr. 3 (c)

Ordnung von (110)-orientierten Kristalliten durch gestrichelte Geraden verbunden. Man erkennt, daß die Steigung dieser Geraden in allen Fällen Null ist, d. h. der Einfluß der thermisch induzierten Spannungen auf die Linienbreite ist sehr gering. Die physikalische Linienbreite β ist also nahezu ausschließlich dem ersten Term in Gl. 8 zuzuschreiben, so daß die Kristallitgrößen für sämtliche Eisenfilme nach der Beziehung

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (9)$$

ermittelt werden konnten.

Die von den (200)- bzw. den (211)-Reflexen stammenden Meßpunkte liegen bis auf eine Ausnahme deutlich über den gestrichelten Geraden. Ähnliche Resultate wurden bereits früher an Nickel- (34) und Goldfilmen (42) gefunden. Dort wurden die höheren $\beta \cdot \cos \Theta$ - Werte auf die im Mittel kleineren Kristallitabmessungen zurückgeführt. Die in (42) diskutierten weiteren Möglichkeiten, nämlich ein unterschiedlicher Einfluß von Stapelfehlern oder eine Orientierungsabhängigkeit der Scherrerschen Konstanten K können auch für die hier untersuchten Eisenfilme die experimentellen Ergebnisse nicht befriedigend erklären.

Der Einfluß der Filmunterlage auf die Kristallitgröße ist allenfalls schwach ausgeprägt. Auf Glassubstraten wurden bei vergleichbaren Schichtdicken meist etwas größere Kristallitdurchmesser als bei Siliziumträgern beobachtet (Tab. 1). Dagegen liegt eine deutliche Abhängigkeit von D_{110} von der Temperungstemperatur vor, wie Abb. 12 für zwei dickere Filme (Film Nr. 4 und 5 aus Tab. 1) zeigt. Temperungsabhängigkeiten wurden generell in der UHV-Beugungskammer untersucht. Deshalb lag aufgrund des kleinen Abstandes zwischen Wendel und Substrat die Aufdampftemperatur bereits bei etwa 80°C. Bei dieser Temperatur liegen die

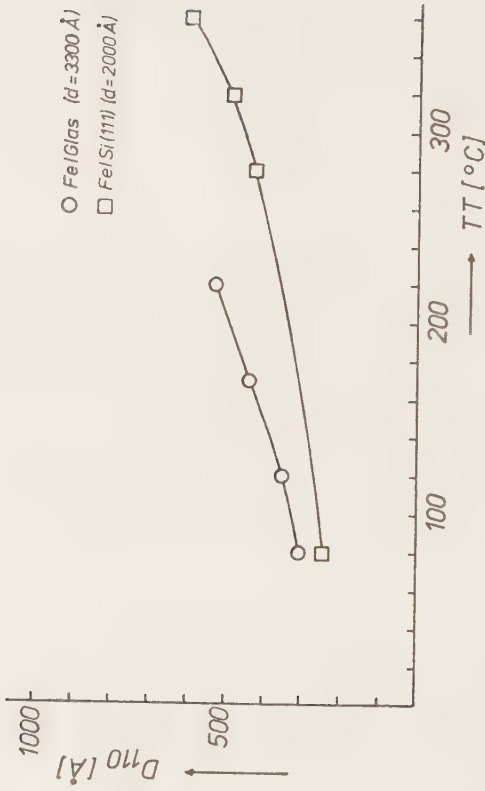


Abb. 12 Kristallitgröße D_{110} in Abhängigkeit von der Temperatur.

Kristallitdurchmesser zwischen 250 Å und 300 Å. Bei weiterer Temperaturerhöhung setzt deutliches Kristallitwachstum ein, wobei bei dicken Filmen die Kristallitdurchmesser selbst bei Temperungstemperaturen von etwa 350°C die Schichtdicke nicht erreicht. Dünne Filme ($d=400$ Å) besitzen bereits bei Temperungstemperaturen um 300°C mittlere Kristallitgrößen die der Schichtdicke weitgehend entsprechend.

Auch bei (200)- und (211)-orientierten Kristalliten liegt bei Erhöhung der Temperungstemperatur Kristallitwachstum vor, wobei das Größenverhältnis zu (110)-orientierten Kristalliten ungefähr konstant bleibt (vergl. Abb. 11 c).

1.4 Untersuchung der Reflexintensitäten

Zu den jeweiligen gemessenen Reflexintensitäten tragen bei der verwendeten Bragg-Brentano-Fokussierung nur Kristallite bei, deren Netzebenen parallel zur Filmunterlage ausgerichtet sind. Die Reflexintensitäten stellen somit ein relatives Maß für die Vorzugsorientierungen der einzelnen Kristallite dar.

In Tabelle 1 sind die auf die Intensität des (110)-Reflexes normierten Intensitäten für eine Anzahl von Filmen angegeben, wobei einige Angaben eine Mitteilung über mehrere Filme mit vergleichbaren Bedingungen darstellen. Besonders auffällig ist, daß bei kleinen Schichtdicken der Anteil von (100)-orientierten Kristalliten relativ groß ist. Auf Silizium-einkristalle aufgedampfte Filme zeigen auch bei kleinen Schichtdicken eine ausgeprägte (110)-Vorzugsorientierung. Das Wachstum der (110)-Ebenen der Eisenfilme ist auf Si(111)- und Si(110)-Unterlagen offensichtlich besonders begünstigt.

1.5 Texturanalysen

Nach den Untersuchungen im Großwinkelgoniometer wurden ausgewählte Filme zur weiteren Analyse der festgestellten Vorzugsorientierung in das Texturgoniometer eingesetzt. Die in Abschnitt 1.3 untersuchten Kristallite waren stets so orientiert, daß die Normalen der zum jeweiligen Beugungsreflex beitragenden Netzebenen senkrecht auf der Substratoberfläche standen, d.h. die gleiche Richtung wie die Faserachse hatten. Im allgemeinen ist jedoch nicht zu erwarten, daß die jeweils untersuchten Netzebenen untereinander exakt parallel liegen, sondern daß ihre Normalen mehr oder weniger gegen die Faserachse geneigt sind und somit die Textur eine gewisse Streuung besitzt.

In Abb. 13 sind für den Film Nr. 2 a (Tab. 1) die Texturprofile für den (110)- bzw. (200)-Reflex dargestellt. Man erkennt in beiden Fällen einen relativ schwach ausgeprägten Peak bei $\beta = 0^\circ$ mit einer für beide Kristallitorientierungen gleichen Halbwertsbreite $\beta_H = 14^\circ$. Zusammen mit den in Tab. 1 angegebenen Intensitätsverhältnissen deuten die Ergebnisse darauf hin, daß eine doppelte Fasertextur vorliegt. Die theoretisch bei $\beta = 60^\circ$ zu erwartenden Nebenmaxima waren neben dem Untergrund nicht nachzuweisen.

Bei einem weiteren auf Glas aufgedampften Film mit größerer Schichtdicke ($d = 3300 \text{ \AA}$, Film Nr. 5 in Tab. 1) wurden ebenfalls Texturanalysen vorgenommen. Dieser Film wurde mit "normaler" Hochheizgeschwindigkeit (ca. 10K/min) auf die Temperungstemperatur (220°C) gebracht. Die (110)-Vorzugsorientierung wies dann etwa die gleiche Texturstreuung ($\beta_H = 14^\circ$) auf wie bei dem $400 \text{ \AA}$ dicken Fe/Glas-Film. Bei diesem Film war eine Texturanalyse der (200)-Orientierung aus Intensitätsgründen nicht möglich.

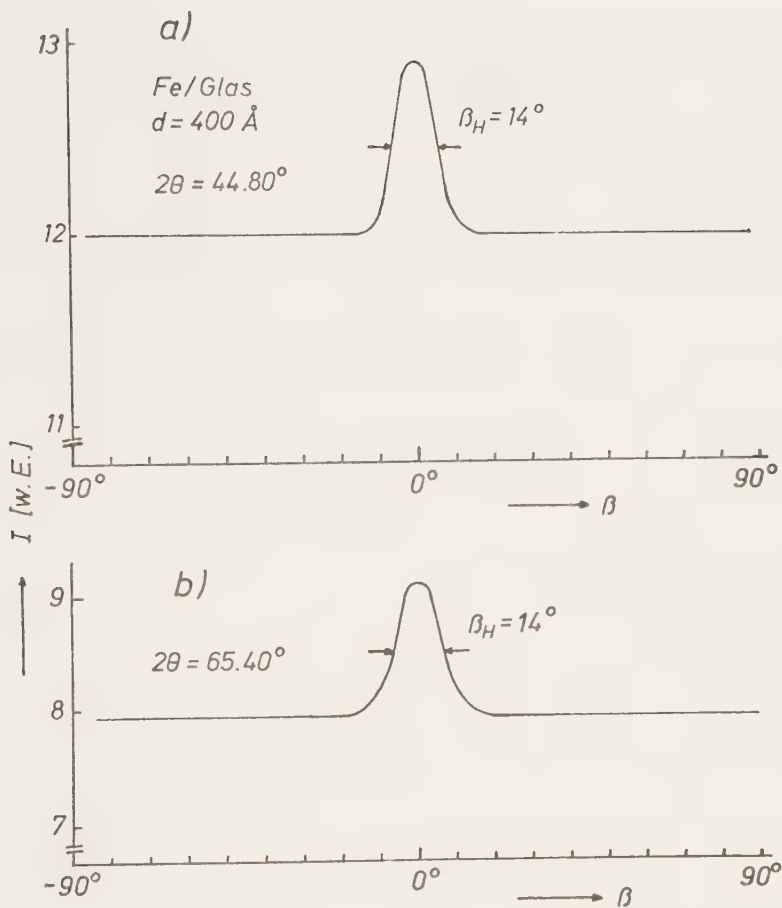


Abb. 13 Texturprofile des Eisenfilms Nr. 2 a
a) (110)orientierte Kristallite
b) (200)orientierte Kristallite

Bei einem auf Glas aufgedampften dicken Film, welcher langsam und etappenweise (ca. 5 K/min, mit einigen etwa 30-minütigen Haltepausen) auf die Temperungstemperatur hochgeheizt worden war (Film Nr. 3 in Tab. 1), wurden im Großwinkelgoniometer intensitätsmäßig etwa gleichgroße (110)- und (200)-Reflexe beobachtet, während im Texturgoniometer keinerlei Vorzugsorientierung festgestellt werden konnte. Dieses Verhalten läßt sich auf thermisch induzierte Spannungen während des Kristallwachstums zurückführen, wie Ergebnisse an ähnlich behandelten Nickelfilmen zeigten (35). Ist die Aufheizzeit gering gegenüber der für eine Umkristallisation erforderlichen Zeit, so begünstigen die thermisch induzierten Spannungen die Ausbildung von Kristalliten mit dichtgepackten (110)-Netzebenen parallel zur Filmebene. Wird der Film dagegen sehr langsam aufgeheizt, so wird der Einfluß der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Filmen und Unterlage durch Platzwechselvorgänge weitgehend aufgehoben.

Bei Filmen auf einkristallinen Substraten sind Texturuntersuchungen besonders interessant, da man allein aufgrund von Intensitätsmessungen im Großwinkelgoniometer nicht entscheiden kann, ob ein Film die einkristalline Struktur der Unterlage nachbildet oder ob er eine Fasertextur aufweist. Daß die Struktur des auf eine Si(111)-Einkristallfläche aufgedampften 400 Å dicken Eisenfilms geordneter ist als die Struktur der Fe/Glas-Filme zeigt bereits die geringe Breite des Hauptpeaks ($\beta_H = 4,1^\circ$) und das Auftreten deutlicher Nebenmaxima bei $\beta_m = \pm 60^\circ$ (Abb. 14). Bei einer Verkipfung der Probe um $\beta = 60^\circ$ kommen von denjenigen Kristalliten, deren (110)-Ebenen parallel zur Oberfläche liegen, weitere (110)-Ebenen in Reflexionsstellung, wodurch die Nebenmaxima entstehen. Diese Nebenmaxima sind jedoch nur bei einer bestimmten ϕ -Stellung zu sehen, wie die Darstellung der Azimutabhängigkeit in Abb. 14 zeigt. Die für krz-Einkristalle zu erwartende sechszählige Symmetrie ist gut

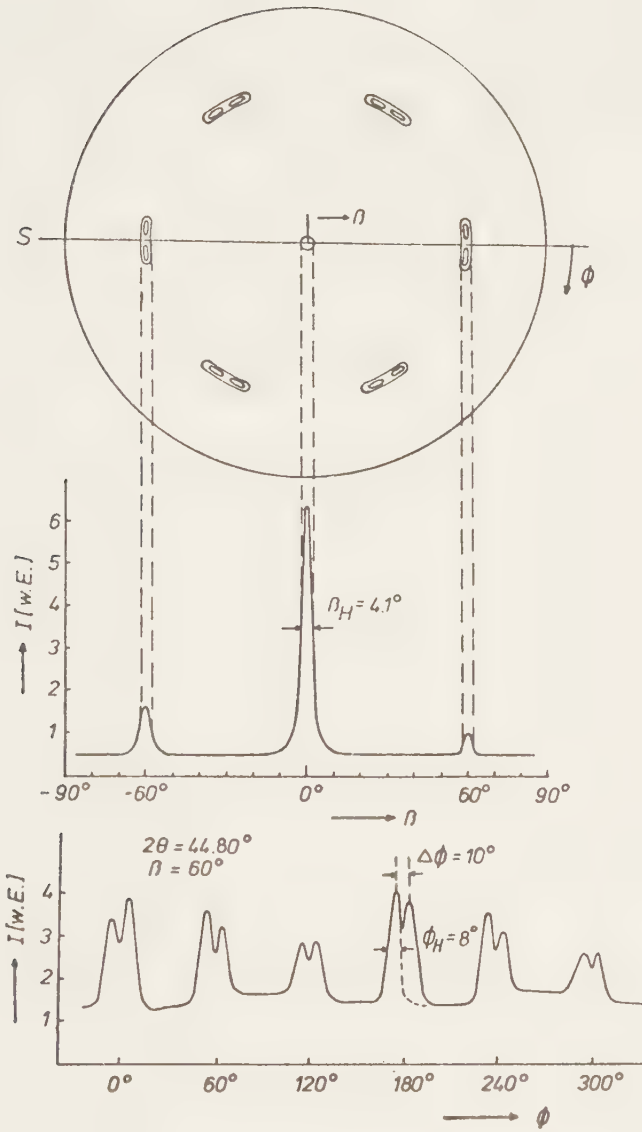


Abb. 14 (110)-Polfigur und Texturprofile für den Film Nr. 2 b

ausgeprägt. Daß dennoch keine ideale einkristalline Struktur vorliegt, äußert sich ebenfalls in der ϕ -Abhängigkeit, wo bei genauer Betrachtung deutliche Doppelpeaks zu erkennen sind.

2. Oxidation von Eisenfilmen

Im Abschnitt 1.1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich unter Einwirkung der Atmosphäre die bei Raumtemperatur sicherlich ausbildende Oxidschicht röntgenographisch nicht nachweisen läßt. Dagegen sind bei höheren Temperaturen drastische Änderungen in der Filmstruktur zu erwarten. Aus diesem Grunde werden an den Eisenfilmen auch bei höheren Temperaturen Oxidationsexperimente durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war die Klärung der Frage, ob sich die starke Fehlordnung in den Filmen gegenüber dem kompakten Material in einer Erhöhung der Oxidationsgeschwindigkeit äußert.

Während die Röntgenbeugung für die Strukturuntersuchung der gebildeten Oxide ziemlich häufig Anwendung findet, wird die Kinetik für Oxidbildung bzw. -zerfall nur sehr vereinzelt röntgenographisch (43) verfolgt. Übliche Meßmethoden sind Mikrowaage und Elektronenmikroskopie (44). Im Falle der dünnen Schichten, wo die Absorption der Strahlung noch keine Rolle spielt, bot sich jedoch die röntgenographische Untersuchung in der UHV-Beugungskammer als elegante Untersuchungsmethode an. Insbesondere konnte damit gegenüber den von Theoretikern (45) beklagten schlechten Vakuumbedingungen bei vielen früheren Oxidationsuntersuchungen Abhilfe geschaffen werden.

2.1 Experimentelle Durchführung

Zur Durchführung der Oxidationsexperimente wurde für die UHV-Beugungskammer eine spezielle Ofenanordnung mit zwei kleinen Fenstern für die ein- bzw. ausfallende Röntgenstrahlung angebracht. Zunächst wurden die Filme in der üblichen Weise in der UHV-Beugungskammer aufgedampft und anschließend bei etwa 300°C 1,5 Stunden getempert, wobei der Druck bis in den 10^{-6} Pa-Bereich anstieg. Unter Verwendung

von Thermoelementen in der UHV-Zelle und im umgebenden Ofen wurde schließlich das gewünschte Temperaturngleichgewicht eingestellt.

Zur Verfolgung der Oxidationskinetik wurde bei den Messungen in der UHV-Zelle ausschließlich der intensitätsstarke Fe(110)-Reflex in bestimmten Zeitabständen vermessen. Die Reflexintensität, d.h. die Fläche unter dem Linienprofil, wurde als relatives Maß für die jeweilige Schichtdicke des noch nicht oxidierten Eisenfilms herangezogen. Die Abnahme der Filmdicke wurde folglich proportional zu $(I_0 - I_t)$ gesetzt, wobei I_0 die Reflexintensität vor der Sauerstoffzugabe und I_t die Reflexintensität zur Zeit t nach O_2 -Einlaß bedeuten. Die absolute Zuordnung von Schichtdicken und Intensitäten wurde durch die analytische Bestimmung der Gesamtmenge des reinen Eisens (vergl. Kap. B, Abschnitt 4) nach den Oxidationsversuchen möglich. Diese Eisenmenge entspricht der Dicke des Eisenfilms vor der Oxidation. Die Berechnung der Dicke der gebildeten Oxidschicht kann dann nach der Beziehung (46)

$$\Delta x_{\text{Oxid}} = r \cdot \Delta x_{\text{Fe}} \quad (10)$$

$$\text{mit } r = \frac{\rho_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Oxid}}} \cdot \frac{M_{\text{Oxid}}}{M_{\text{Fe}} \cdot m} \quad (11)$$

Δx_{Oxid} = Oxidschichtdicke

Δx_{Fe} = Abnahme der Schichtdicke des Eisenfilms

ρ_{Oxid} = Dichte des Oxids

ρ_{Fe} = Dichte des Eisens

M_{Oxid} = Molekulargewicht des Oxids

M_{Fe} = Atomgewicht des Eisens

m = stöchiometrischer Faktor ($m = 3$ für Fe_3O_4 ,
 $m = 2$ für Fe_2O_3)

erfolgen. Die Gesamtdauer der Oxidation erstreckte sich bei sämtlichen Versuchen über einige Tage.

2.2 Oxidationskinetik in reinem Sauerstoff

Die Oxidationsexperimente in reinem Sauerstoff wurden in einem Temperaturbereich zwischen 250°C und 300°C und bei einem Druck von 10 bzw. 100 mbar durchgeführt, da hierfür umfangreiche Vergleichsdaten mit kompaktem Material vorliegen. In diesem Temperaturbereich sind von den drei Eisenoxiden FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 nur die beiden letztgenannten stabil (47).

Für die r -Werte ergibt sich aus Gleichung (11)

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : r = 2,14$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 : r = 2,097$$

Die Gesamtoxidschicht setzte sich aus beiden Formationen zusammen, wobei jedoch die Oxidstrukturuntersuchungen meist einen überwiegenden Fe_3O_4 -Anteil auswiesen. Die Gesamtoxidschicht wurde deshalb durchwegs mit Hilfe eines mittleren Wertes $r = 2,1$ berechnet.

In Abb. 15 ist die Oxidationskinetik für Eisenfilme bei drei verschiedenen Temperaturen und einem Druck $P_{\text{O}_2} = 10$ mbar aufgetragen. Man erkennt in allen Fällen einen Anfangsbereich mit relativ großer Oxidationsgeschwindigkeit und einen anschließenden Übergang in ein Stadium mit sehr geringem Oxidwachstum.

Ergebnisse an kompaktem Material (48), welche für entsprechende Bedingungen gestrichelt in Abb. 15 eingetragen wurden, zeigen einen prinzipiell ähnlichen Verlauf, jedoch werden bei Aufdampffilmen wesentlich dickere Oxidschichten gebildet. Insbesondere erstreckt sich bei Filmen der Übergangsbereich mit abnehmender Oxidationsgeschwindigkeit auf eine längere Zeitdauer (ca. 5 Stunden). Die

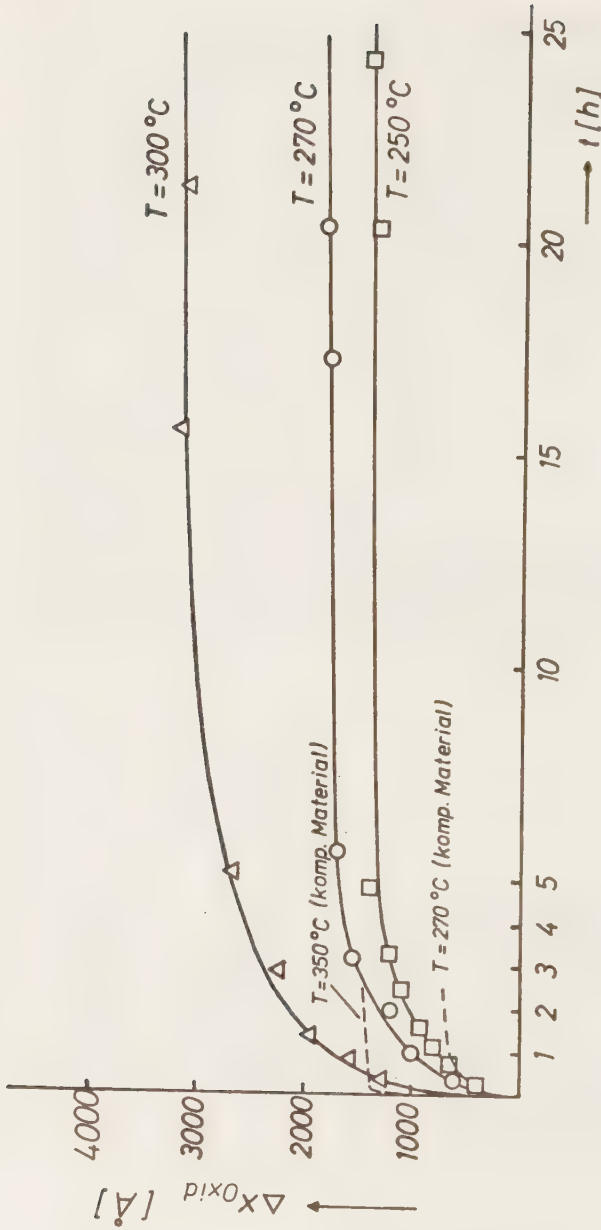


Abb. 15 Oxidationskinetik für Eisenfilme in reinem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen ($p = 10$ mbar). Literaturergebnisse für kompaktes Eisen sind gestrichelt eingetragen.

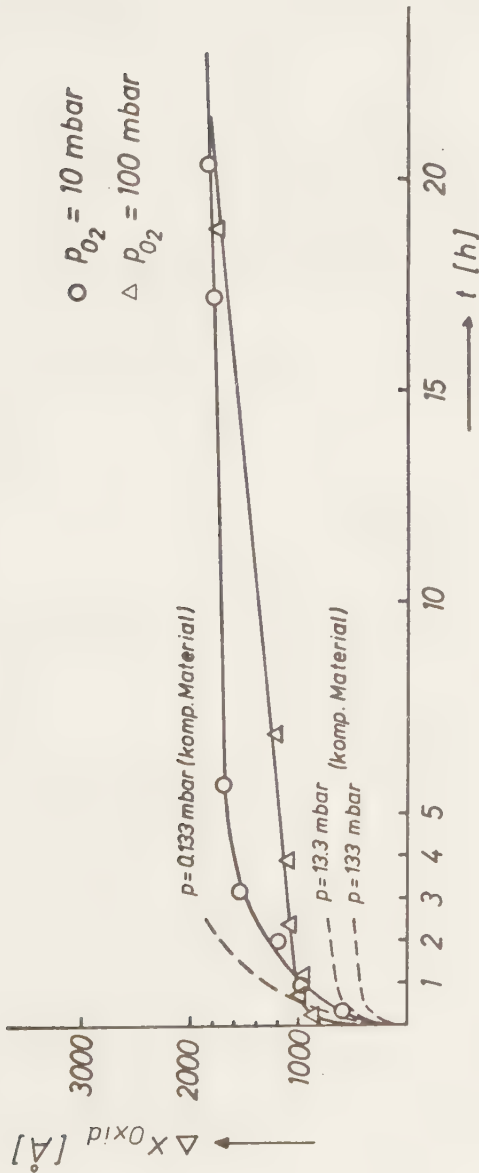


Abb. 16 Oxidationskinetik für Eisenfilme in reinem Sauerstoff bei verschiedenen Drucken ($T = 270^\circ\text{C}$). Literaturergebnisse für kompaktes Eisen sind gestrichelt eingetragen.

strukturellen Unterschiede (Korngröße, Gitterfehler) zwischen Filmen und kompaktem Material haben auf die Oxidationsgeschwindigkeit also einen sehr starken Einfluß.

Weiteren Einblick in das Oxidationsverhalten von Eisen bringt die Untersuchung der Abhängigkeit vom Gasdruck. Abb. 16 zeigt die Ergebnisse für die Temperatur 270°C , wobei ebenfalls Kurven für kompaktes Eisen (48) (gestrichelt) aufgenommen wurden. Sowohl bei Filmen als auch für kompaktes Eisen findet man im betrachteten Temperatur- und Druckbereich das merkwürdige Resultat, daß - innerhalb einer Zeitdauer von mehreren Stunden - mit abnehmendem Druck eine stärkere Oxidation erfolgt.

2.3 Untersuchung der Eisenoxide

2.3.1 Intensitätsverhältnisse

Aus Intensitätsgründen konnte die genaue Struktur der gebildeten Oxide erst nach Entfernung der UHV-Beugungskammer vermessen werden. Hierzu wurde die Apparatur auf Zimmertemperatur gebracht und belüftet.

Bei allen in reinem Sauerstoff oxidierten Filmen konnten die beiden Oxide Fe_3O_4 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden. Die relativen Intensitätsverhältnisse waren nicht sehr unterschiedlich, wie Abb. 17 für die drei Oxidationstemperaturen zeigt. Die gegen den Braggwinkel 2θ aufgetragenen Intensitäten der einzelnen Reflexe sind auf den (311)-Reflex von Fe_3O_4 normiert. Vom Fe_2O_3 war, außer bei $T = 270^{\circ}\text{C}$, nur der (104)-Reflex zu beobachten (Dreiecke in Abb. 17), wogegen beim Fe_3O_4 von fast allen untersuchten niedrigindizierten Netzebenen merkliche Reflexintensitäten registriert werden konnten. Ein Vergleich mit den gemessenen Intensitätswerten (49) für Fe_3O_4 -Pulver (gestrichelt) weist auf eine mehr oder weniger statistische Kristallitorientierung hin. Eine an-

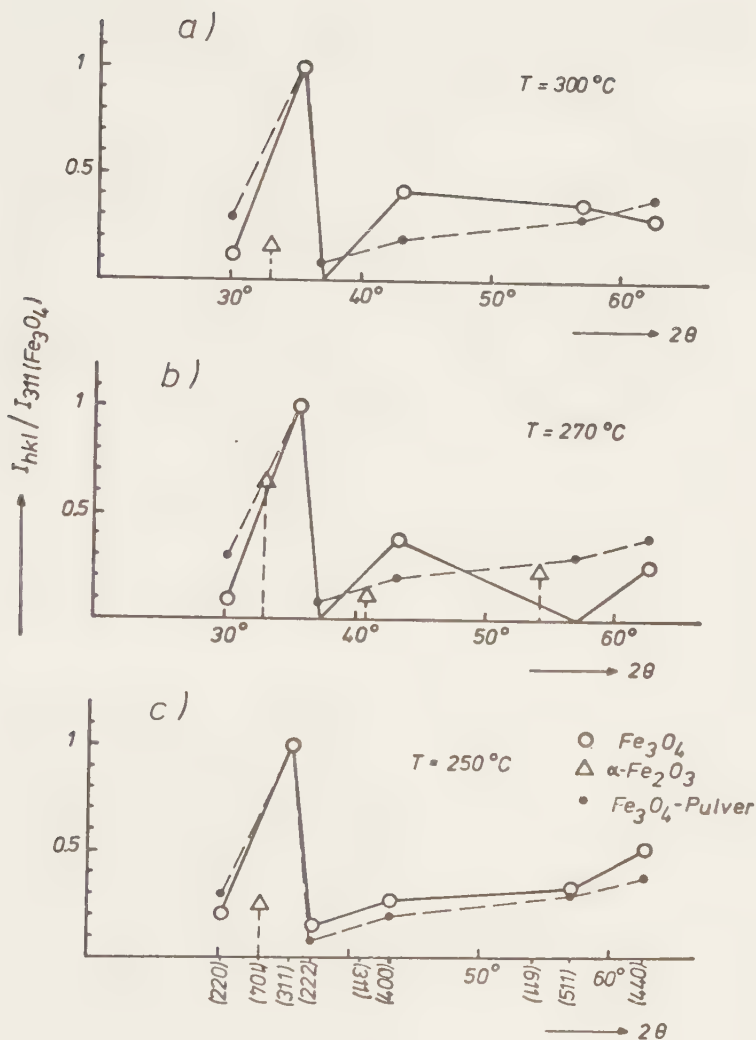


Abb. 17 Relative Intensitäten der beobachteten Oxidreflexe von Fe_3O_4 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ für $p_0 = 10$ mbar. Oxidationstemperaturen: a) $T = 300^{\circ}\text{C}$, b) $T = 270^{\circ}\text{C}$, c) $T = 250^{\circ}\text{C}$.

schließende Untersuchung im Texturanalysator ergab für den bei allen Oxidationstemperaturen intensitätsstärksten Fe_3O_4 - (311)-peak, daß keine β -Abhängigkeit und somit keinerlei Vorzugsorientierung bezüglich Filmebene vorliegt.

Untersuchungen an Eiseneinkristallen (50) ergaben, daß die Orientierung der Oxide durch die Orientierung der Eisensubstrate bestimmt wird. Insbesondere wurde durch Elektronenbeugung festgestellt, daß auf (011) α -Fe-Flächen die Fe_3O_4 -Kristalle bevorzugt mit dazu parallel liegenden (111)-Ebenen aufwachsen. Demnach war bei Eisenfilmen, wo ja eine starke (110)-Vorzugsorientierung vorlag, ein ausgeprägter (111)- bzw. (222)- Fe_3O_4 -Reflex zu erwarten. Wie Abb. 17 zeigt, wurde jedoch nur bei $T = 250^\circ\text{C}$ ein (222)-Reflex, entsprechend einer statistischen Verteilung, beobachtet.

Der Anteil von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ war für $P_{\text{O}_2} = 10$ mbar wesentlich geringer als der von Fe_3O_4 . Bei höherem Sauerstoffdruck ($P_{\text{O}_2} = 100$ mbar) war jedoch der (104)-Reflex von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ intensitätsmäßig am stärksten ausgeprägt (vergl. Abb. 18). Dennoch war die Intensität dieses Reflexes für Texturuntersuchungen nicht ausreichend.

2.3.2 Untersuchung auf Gitterverzerrungen und Kristallitgrößen

Die Analyse der Reflexlagen ergab bei den auswertbaren Fe_3O_4 -peaks geringe Gitterkonstantenerniedrigungen senkrecht zur Filmebene. Die Abweichungen der a_{hkl} vom Literaturwert (51) lagen im Bereich zwischen 0,1 bis 0,2 %, wobei bezüglich der Oxidationstemperaturen und auch bezüglich der jeweiligen Kristallitorientierung kein systematischer Verlauf zu erkennen war. Während beim Fe_3O_4 nur Gitterkontraktionen auftreten, ergab die Auswertung der wenigen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Reflexe ausschließlich geringe Gitterdehnungen (0,05 bis 0,15 %).

Als Ursachen für Spannungen in Oxidfilmen werden in der Literatur (52) folgende Möglichkeiten genannt: Thermisch

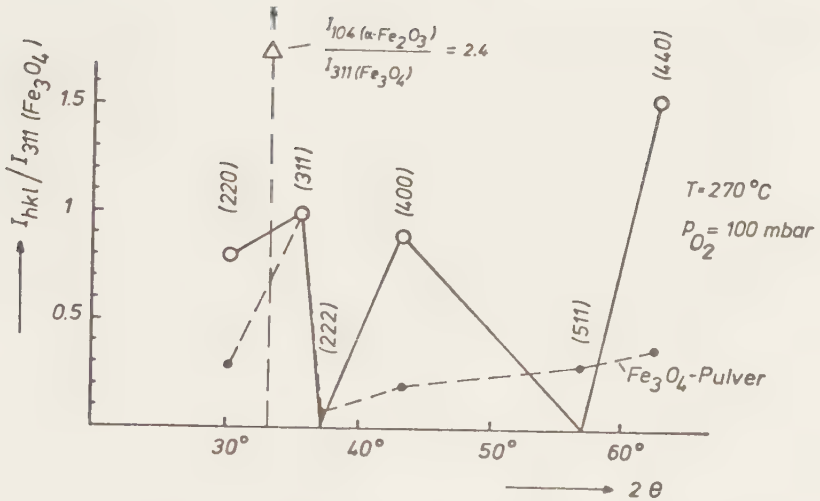


Abb. 18 Relative Intensitäten der Oxidreflexe für $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ mbar}$ bei $T = 270^\circ\text{C}$.

Tabelle 3

Reflex	Kristallitgröße D [Å]			
	T = 250°C p = 10 mbar	T = 270°C p = 10 mbar p = 100 mbar		T = 300°C p = 10 mbar
(220) Fe_3O_4	-	-	-	481
(311) - " -	365	271	302	452
(222) - " -	422	-	-	-
(400) - " -	240	-	-	428
(511) - " -	276	-	-	468
(440) - " -	292	-	-	451
(104) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	260	284	348	341
Gesamte Oxidschicht- dicke d [Å]	1800	2000	2000	3300

induzierte Spannungen, das Vorliegen von Punktdefekten im Oxid oder unterschiedliche Gitterkonstanten zwischen Oxid und Metall (von den Autoren als "Epitaxiekräfte" bezeichnet).

Im vorliegenden Fall sind thermisch induzierte Spannungen aufgrund der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{\text{Fe}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{\text{Fe}} > \alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$; $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (41)) auszuschließen. Denn beim Abkühlen auf Raumtemperatur würde die stärkere Kontraktion des Eisens eine Ausdehnung von Fe_3O_4 senkrecht zur Filmebene hervorrufen, was im Gegensatz zum experimentellen Befund steht. Dagegen wäre die Gitterdehnung im Fall des Fe_2O_3 mit einem solchen Modell zu erklären (53).

Eine Entscheidung zwischen Punktdefekten und Epitaxiekräften wäre aufgrund der Anisotropie der Gitterkonstanten im Texturgoniometer prinzipiell möglich. Wegen der Kleinheit der Effekte konnte jedoch im vorliegenden Fall eine entsprechende Analyse nicht durchgeführt werden.

Literaturarbeiten über Oxidation von kompaktem Eisen enthalten keine Hinweise über Gitterverzerrungen in den gebildeten Oxiden. Allerdings wurden dort die zur Untersuchung herangezogenen Oxidproben gewöhnlich von der Eisenunterlage abgelöst.

Die nach Gl. 9 ermittelten Kristallitgrößen der Oxide sind für sämtliche Oxidationstemperaturen in Tabelle 3 zusammengefaßt. Dabei bedeuten Striche, daß der jeweilige Reflex entweder nicht beobachtet wurde oder nicht auswertbar war. Bei der höchsten Oxidationstemperatur ($T = 300^\circ\text{C}$) liegen die größten Kristallitabmessungen vor, wobei die Unterschiede zwischen den verschieden orientierten Oxidkristalliten gering sind. In allen Fällen sind die Kristallitdurchmesser viel geringer als die jeweilige Gesamtschichtdicke.

Wie die elektronenmikroskopischen (48) und Mößbauer-spektroskopische (54) Untersuchungen an polykristallinen Folien er-

gaben, setzt sich die Gesamtoxidschicht nach einer entsprechenden Oxidationszeitdauer aus einer kontinuierlichen inneren Fe_3O_4 -Lage und darauf aufwachsendem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zusammen. Für die oxidierten Eisenfilme, wo sicherlich ein analoger Aufbau vorliegt, kann den einzelnen Oxidformationen keine genaue Schichtdicke zugeordnet werden. Aufgrund der Gesamtschichtdicke der Oxidschicht (Tabelle 3) kann man jedoch abschätzen, daß sowohl die Fe_3O_4 - als auch die Fe_2O_3 -Schicht aus mehreren Kristallitlagen aufgebaut ist.

Zusätzlich zu den röntgenographischen Messungen wurden die Proben auch im Rasterelektronenmikroskop untersucht⁺⁾ . Abb. 19 zeigt als typisches Beispiel einen Ausschnitt der Oberfläche des bei $T = 250^\circ\text{C}$ und $P_{\text{O}_2} = 10$ mbar oxidierten Films. Aus der Aufnahme können die Kristallitabmessungen parallel zur Filmebene entnommen werden. Die mittlere Ausdehnung von etwa $1000 \text{ \AA}$ liegt deutlich über dem $D_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ -Wert ($260 \text{ \AA}$, siehe Tab.3) senkrecht zur Filmebene.



1 μm
Maßstab

Abb. 19
Oberflächenstruktur eines
bei $T = 250^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} =$
10 mbar oxidierten Eisen-
films

⁺⁾ Frau Schuster, Inst. für Werkstoffwissenschaften I, sei für die Untersuchungen der Proben im Rasterelektronenmikroskop herzlich gedankt.

2.4 Oxidation an Luft

Untersuchungen an Einkristallen (50) ergaben, daß die kristallographische Orientierung des Eisens seine Oxidation beeinflußt. Bei den polykristallinen Aufdampffilmen bot sich die Möglichkeit, das Oxidationsverhalten verschiedener Kristallitorientierungen am gleichen Film zu studieren. Die Untersuchungen an den reinen Eisenfilmen hatten jedoch gezeigt, daß z.B. der (200)-Reflex, dessen Intensitätsabnahme parallel zum 110-Reflex registriert werden sollte, nur bei dünnen Filmen mit relativ großer Intensität vorliegt. Da bei dünnen Filmen andererseits nur mäßige absolute Reflexintensitäten zu erwarten waren, wurden die Untersuchungen des Orientierungseinflusses bei entfernter UHV-Glaszelle, d.h. an Luft, durchgeführt.

Abb. 20 zeigt, daß (200)-orientierte Eisenkristallite schneller oxidiert werden als (110)-orientierte, wobei hier allerdings nach etwa einer Stunde eine Annäherung der beiden Kurven zu erkennen ist. Offenbar wird das weitere Oxidwachstum durch die begrenzte Schichtdicke des Eisenfilms eingeschränkt. Nach (50) gilt für die Oxidationsgeschwindigkeit v unterschiedlich orientierter Eisenproben $v(100) > v(211) > v(111) > (110)$, so daß (100)- und (110)-Orientierung zwei Extremfälle darstellen. Die aus allen Reflexen zusammengesetzte Kinetik, welche strenggenommen für Vergleiche mit Mikrowaageergebnissen heranzuziehen wäre, sollte somit zwischen den beiden dargestellten Kurven liegen.

Es ist interessant, die in Luft und reinem Sauerstoff erhaltenen Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Abb. 21 zeigt für $T = 270^\circ\text{C}$ die über den (110)-Reflex verfolgte Oxidationskinetik für beide Fälle bei verschiedenen Drucken. Man sieht, daß im Anfangsbereich die Eisenfilme in Sauerstoff viel schneller oxidieren als in Luft, während nach

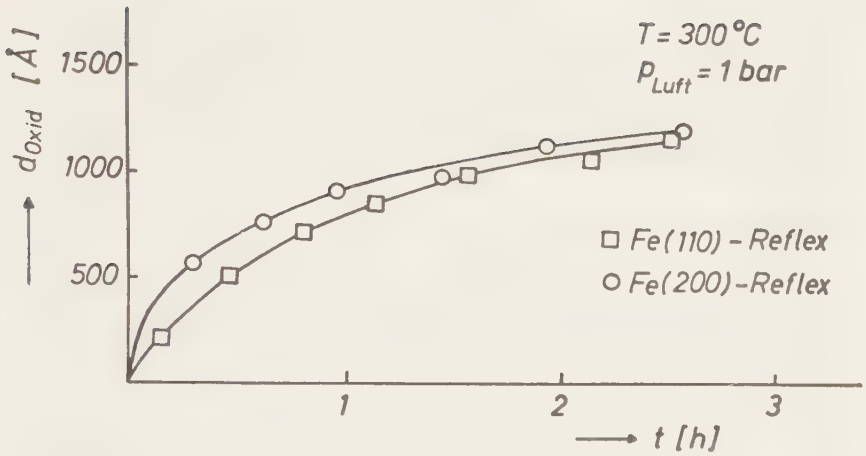


Abb. 20 Vergleich der Oxidationskinetik von (110)- und (200)-orientierten Eisenkristalliten für $T = 300^\circ\text{C}$.

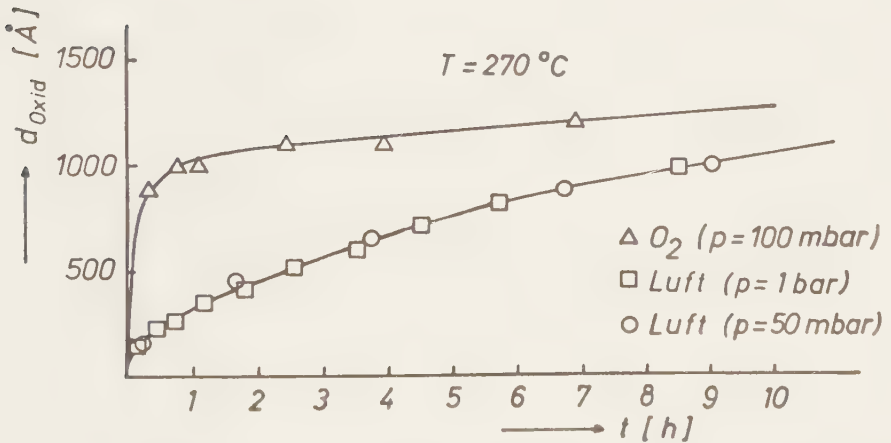


Abb. 21 Vergleich der Oxidationskinetik von Eisenfilmen in Sauerstoff und Luft für $T = 270^\circ\text{C}$.

längerer Oxidationszeit ungefähr gleiche Oxidschichtdicken erreicht werden. Weiterhin scheint bei der Oxidation an Luft keine Druckabhängigkeit vorzuliegen, wie aus den zusammenfallenden Kurven für $P_{\text{Luft}} = 1$ bar und 50 mbar in Abb. 21 hervorgeht.

2.5 Diskussion der Ergebnisse

Beim Versuch, das Oxidationsverhalten der Filme zu erklären, ist es nützlich, sich den weitgehend bekannten Oxidationsmechanismus für kompaktes Eisen zu vergegenwärtigen.

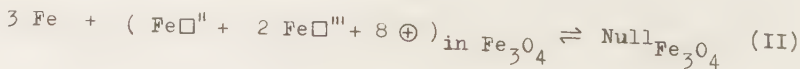
In der bereits erwähnten Arbeit (48) wurde gezeigt, daß die Oxidationsgeschwindigkeit rapid abnahm, wenn der Anteil von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gegenüber dem Fe_3O_4 -Anteil in der Oxidschicht zunahm. Es wurde gefolgert, daß eine niedrige Oxidationsgeschwindigkeit dann vorliegt, wenn eine geschlossene $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der äußeren Fe_3O_4 -Grenzfläche existiert, wogegen eine größere Oxidationsgeschwindigkeit resultieren würde, wenn die Fe_3O_4 -Phase direkt und kontinuierlich der Gasphase ausgesetzt ist. Bei kleinen Sauerstoffdrücken erfolgt die Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auf einer schon existierenden Fe_3O_4 -Schicht langsam und unvollständig, während sich bei hohen O_2 -Drücken relativ schnell eine geschlossene Deckschicht aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bildet.

Für die Reaktionen an den Phasengrenzen wurde von Boggs et al. (48) basierend auf Arbeiten von Hauffe (55) folgender Mechanismus vorgeschlagen:

Grenzfläche $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{O}_2$ (Gas)



Grenzfläche $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$



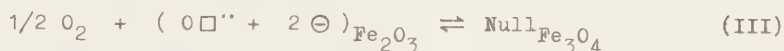
mit folgender Bedeutung der Abkürzungen:

$\text{Fe}\square''$ und $\text{Fe}\square'''$ sind kationenleerstellen im Fe_3O_4 -Gitter, welche normalerweise mit Fe^{++} -bzw. Fe^{+++} -Ionen besetzt sind und $\oplus$ stellen positive Löcher, d.h. fehlende Elektronen im Oxidgitter dar.

Über die Kationenleerstellen im Oxid können die Eisenionen von der Metallgrenzfläche zur Gasgrenzfläche wandern. Die Reaktionsgleichungen zeigen, daß die Kationenleerstellen an der Fe_3O_4 - O_2 -Grenzfläche produziert werden, wenn Sauerstoff in das Fe_3O_4 -Gitter eingebaut wird. Eine Änderung des Sauerstoffangebots verändert die Leerstellenkonzentration im Oxid. Diese ändert den Fluß der Eisenionen zur äußeren Fe_3O_4 -Grenzfläche, wo schließlich deren Angebot die Oxidationsgeschwindigkeit bestimmt.

Wenn sich eine Schicht aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gebildet hat, finden hier ebenfalls Phasengrenzreaktionen statt:

Grenzfläche $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - O_2



Grenzfläche Fe_3O_4 - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Hier bedeutet $\text{O}\square''$ eine Sauerstoffionenleerstelle, $\ominus$ ein zusätzliches Gitterelektron.

Die Reaktionen an der Fe_3O_4 - Fe_2O_3 -Grenzfläche produzieren in beiden Oxiden die entsprechenden Leerstellen für den Ionen-transport sowie die zum Ladungsausgleich notwendigen Elektronen bzw. Löcher. Eine kontinuierliche $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht reduziert jedoch im betrachteten Temperaturbereich den O_2 -Druck an der

äußeren Fe_3O_4 -Grenzfläche um viele Größenordnungen auf den Dissoziationsdruck von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\sim 2 \cdot 10^{-32}$ Pa bei 350°C). Dadurch wird die Kationenleerstellenkonzentration im Fe_3O_4 herabgesetzt, so daß der Eisenionenfluß nach außen und damit das Wachstum der Fe_3O_4 -Schicht ebenfalls rapid abnimmt.

Mit einem solchen Oxidationsmechanismus ist zunächst nicht zu erklären, warum bei Aufdampffilmen unter vergleichbaren Bedingungen für Temperatur, Druck und Oxidationszeitdauer dickere Oxidschichten entstehen als beim kompakten Material (Abb. 15). Es ist jedoch anzunehmen, daß der Grund für das abweichende Oxidationsverhalten in den unterschiedlichen strukturellen Verhältnissen zu suchen ist.

Hinweise darauf, daß die Struktur bzw. Strukturdefekte der entstehenden Oxide einen entscheidenden Einfluß auf die Oxidationsgeschwindigkeit ausüben, sind in der Literatur mehrfach zu finden. Im Fall von NiO wurden z. B. bei hohen Konzentrationen an Großwinkelkorngrenzen oder inkohärenten Zwillingsgrenzen, welche bevorzugte Diffusionspfade darstellten, relativ hohe Oxidationsgeschwindigkeiten beobachtet (52). Das Ausmaß der "paths of easy diffusion" war dabei je nach kristallographischer Orientierung der Nickelsubstrate größer oder kleiner. Ähnliche Ergebnisse fand man bei Strukturuntersuchungen von Oxidfilmen auf Kupfereinkristallen (56).

In einer Arbeit (57) über Kornwachstum in Eisenoxidfilmen ($T=550^\circ\text{C}$ und $P_{\text{O}_2} = 1$ bar) wurden ebenfalls Oxidkorngrenzen als Pfade für begünstigte Diffusion von Metallkationen angeführt. Die dort erhaltenen experimentellen Ergebnisse ergaben parabolische Geschwindigkeitskonstanten, die im Anfangsbereich rapid, im anschließenden Zeitbereich jedoch nach und nach langsamer abnahmen. Eine Erklärung für dieses Verhalten sahen die Autoren in einer anfänglich großen Anzahl von Diffusionspfaden, deren Konzentration aufgrund von Kornwachstum ständig sank.

Auf einen ähnlichen Tatbestand weist die Oxidationskinetik der Eisenfilme in Abb. 15 hin. Im Gegensatz zum kompakten Material, wo nach relativ kurzer Zeit ein scharfer Knick auftritt, ist bei Aufdampffilmen der Übergang von der Anfangsphase mit großer Oxidationsgeschwindigkeit in den Bereich mit langsamer Oxidation auf etwa fünf Stunden ausgedehnt. Dieser kontinuierliche Übergang wäre demnach mit einem Kristallitwachstum in der Fe_3O_4 -Schicht verbunden, wobei die gleichzeitige Reduzierung der Korngrenzen die stetige Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit erklären würde. Voraussetzung für diese Schlußfolgerung ist, daß in der Anfangsphase bei den Aufdampffilmen kleinere Fe_3O_4 -Kristallite vorliegen als bei kompaktem Eisen. Die Abhängigkeit der Kristallitabmessungen von der Oxidationszeit konnte, wie bereits erwähnt, aus Intensitätsgründen nicht untersucht werden. Röntgenographisch ermittelte Kristallitgrößen würden zudem nur die mittleren Abmessungen senkrecht zur Filmebene liefern, während die hier interessierende Korngrenzdicke durch die laterale Korngröße bestimmt wird. Ein Vergleich mit entsprechenden Ergebnissen (48) am kompakten Eisen ist deshalb nicht möglich, weil zudem dort keine Zahlenangaben über Oxidkorngrößen gemacht wurden.

Es ist jedoch plausibel anzunehmen, daß sich die Kristallit-
ausdehnungen der Eisensubstrate auf die Kristallitgrößen
der aufwachsenden Oxidschicht auswirken. Wie aus der
schematischen Darstellung in Abb. 22 hervorgeht, ist es
sehr wahrscheinlich, daß sich bei der vorliegenden Mosaik-
struktur von Aufdampffilmen die Substratkorngrenzen in der
aufwachsenden Oxidschicht größtenteils fortsetzen (dicke
Striche in Abb. 22). Dieser Effekt sollte bei den Filmen
eine besonders große Rolle spielen, da die mittlere Kristallit-
größe in den reinen Eisenfilmen die Größenordnung 10^3 Å be-
sitzt.

Mit diesen Vorstellungen läßt sich das beobachtete Oxidations-
verhalten der Aufdampf-
filme in etwa erklären. Für den an den

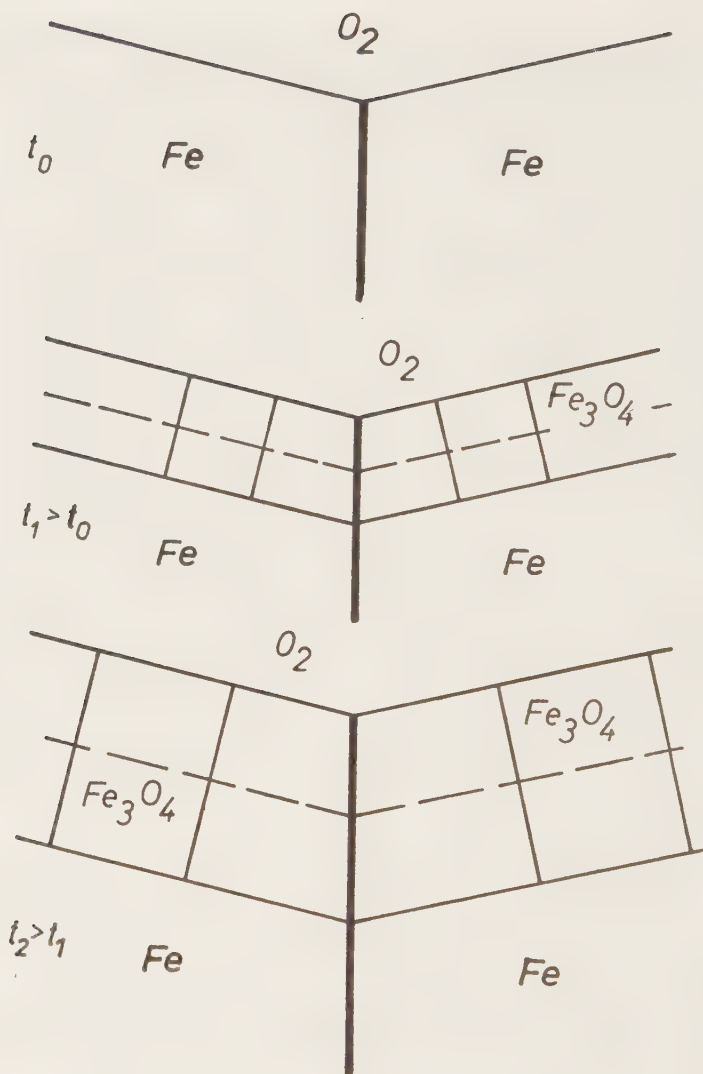


Abb. 22 Modell für Kristallitwachstum von Fe_3O_4 .
Korngrenzen im Eisenfilm setzen sich im
Oxid fort.

Anfangsbereich mit sehr schneller Oxidationsgeschwindigkeit anschließenden Übergangsbereich ist weiteres Fe_3O_4 -Wachstum möglich, wenn die Eisenkationenzufuhr nur langsam abnimmt. Wenn eine dichte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht das Sauerstoffangebot an der $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche drastisch absenkt, wodurch wiederum die Kationenleerstellen im Fe_3O_4 vermindert werden, kann hier der Eisentransport über die in großer Konzentration vorliegenden Korngrenzen erfolgen. Das Wachstum von Fe_3O_4 erfolgt in dieser Phase über die Reduktion von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durch das in die Grenzschrift diffundierte Eisen (58), während bei einem Mangel an Eisenkationen die allmähliche Oxidation von Fe_3O_4 zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ einsetzen würde. Das ständige Kornwachstum hat nach einigen Stunden die Konzentration der Diffusionspfade soweit reduziert, daß schließlich nur noch eine sehr geringe Zunahme der Oxiddicke beobachtet wird.

Zusätzliche Informationen zur Deutung der Meßergebnisse liefert die Temperaturabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit. Zweckmäßigerweise betrachtet man die charakteristische Konstante des parabolischen Zeitgesetzes

$$(\Delta x)^2 = 2k \cdot t \quad (12)$$

das immer dann zu erwarten ist, wenn die Dicke der Oxidschicht die Diffusion des Eisens und damit die Oxidationsgeschwindigkeit bestimmt. Eine Kinetik auf Grund einer Grenzflächenreaktion (59-61) würde z. B. einem anderen Zeitgesetz gehorchen (62).

Unter der vereinfachenden Annahme einer einzigen Diffusionsschicht mit einer diffundierenden Ionensorte (Fe-Kationen im Fe_3O_4 -Gitter) sollte zwischen der rationellen Geschwindigkeitskonstante k' und dem Diffusionskoeffizienten D^* folgender Zusammenhang bestehen (63)

$$k' \propto \int_{p_{\text{O}_2}^{(i)}}^{p_{\text{O}_2}^{(a)}} D^* d \ln p_{\text{O}_2} \quad (13)$$

$$\text{mit} \quad D^* = D_0 \exp (-A/RT) \quad (14)$$

Die rationelle Geschwindigkeitskonstante k' ist mit der obigen sog. Tammannschen Zunderkonstante k über das Äquivalentvolumen $\tilde{v}$ verknüpft ($k' = k/\tilde{v}$) (62). Weiterhin bedeuten

$$p_{O_2}^{(i),(a)} = \text{Sauerstoffpartialdruck an der Innen- bzw. Außenseite der Oxidschicht}$$

$$A = \text{Aktivierungsenergie für die Diffusion}$$

In einer Auftragung $\ln k'$ gegen $1/T$ sollten sich also Geraden ergeben, deren Steigung die Größe A liefert.

Zur Überprüfung der Gl.(12) zeigt Abb. 23 zunächst die Meßpunkte aus Abb. 15 in einer Auftragung Δx gegen $\sqrt{t}$. Deutlich sind für jede Meßtemperatur zwei lineare Bereiche zu unterscheiden, d.h. es liegt sowohl im Anfangsbereich als auch nach langen Oxidationszeiten annähernd parabolisches Wachstum vor. Den beiden linearen Bereichen, getrennt durch ein Übergangsgebiet müssen zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten k' zugeordnet werden. Als Ergänzung sind in Abb. 24 für einige an der Atmosphäre oxidierte Filme die Ergebnisse ebenfalls in parabolischer Auftragung dargestellt. Da diese Filme alle relativ dünn waren, ließ sich die Oxidationskinetik, je nach Temperatur, nur über kürzere Zeiträume verfolgen (geänderte Abszissenskala gegenüber Abb. 23!). Bei sämtlichen eingestellten Temperaturen liegt auch hier in der Anfangsphase in recht guter Näherung ein parabolischer Verlauf vor.

Die aus diesen Auftragungen gewonnen Geschwindigkeitskonstanten k' sind in Abb. 25 logarithmisch gegen T^{-1} aufgetragen, wobei nach Gl. 13 und 14 die Steigung der eingezeichneten Geraden die Aktivierungsenergie A liefert. Die Zahlenwerte für A sind mit Literaturdaten des kompakten Eisens (letztere sind leider nur für abweichende Temperaturverhältnisse vorhanden) in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die deutlich geringere Aktivierungsenergie für die Anfangsphase steht mit dem oben skizzierten qualitativen Bild in Übereinstimmung, daß nämlich die Eisendiffusion im Fe_3O_4 zunächst überwiegend über Korngrenzen erfolgt. Der Zahlenwert von 70-95 kJ/Mol liegt noch deutlich unterhalb der Literaturangaben für Korngrenzendiffusion im kompakten Eisen (152 kJ/Mol, vergl. Tab. 4).



Abb. 23 Oxidationskinetik für Eisenfilme in parabolischer Auftragung;
 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mbar}$.

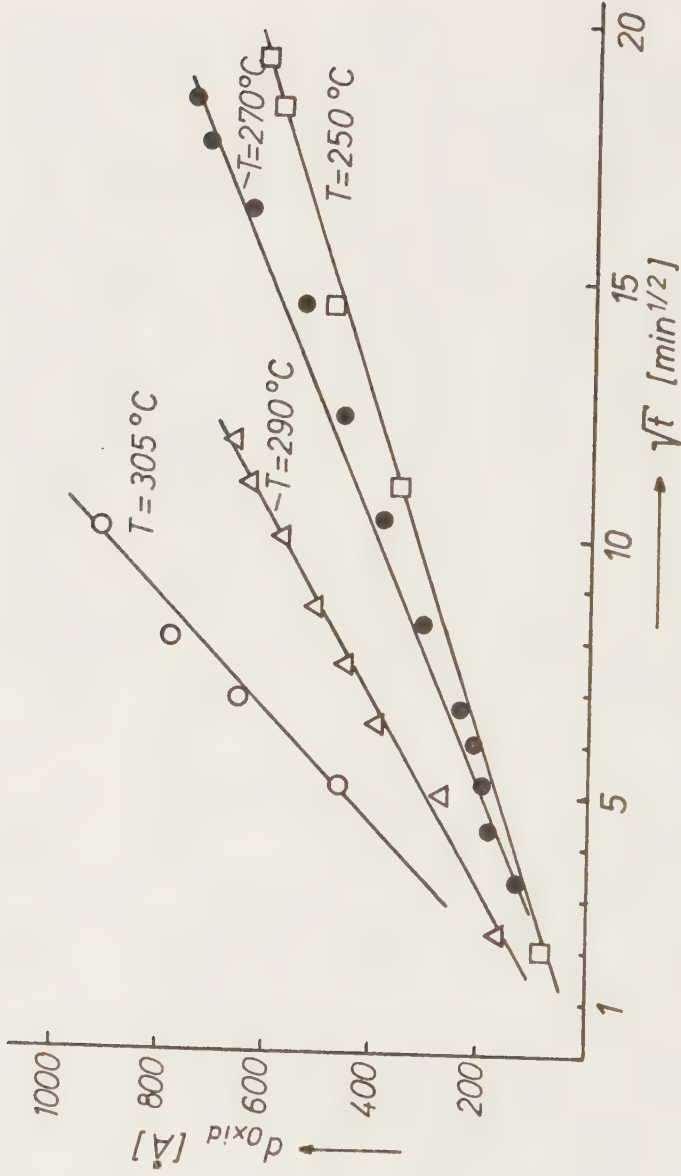


Abb. 24 Oxidationskinetik (Anfangsbereich) für Eisenfilme an Luft
($p = 1$ bar) in parabolischer Auftragung.

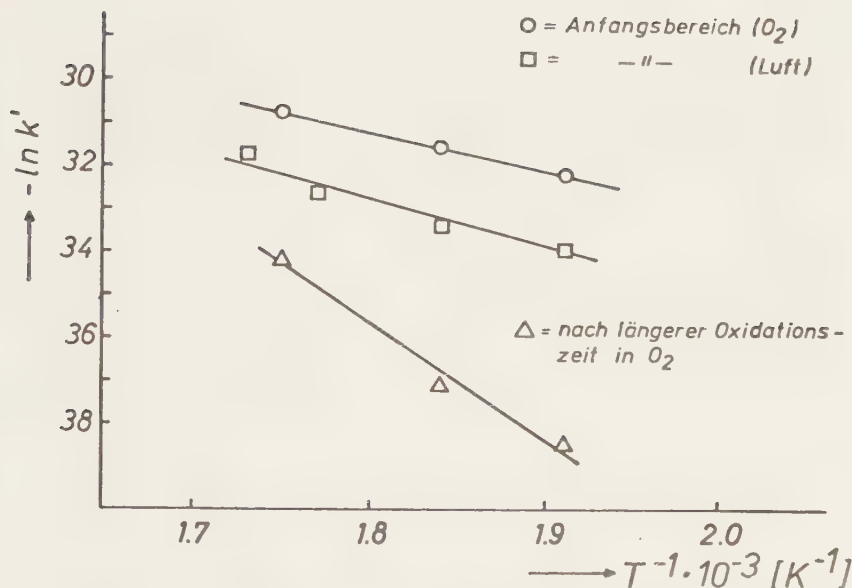


Abb. 25 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k' . Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie A .

Tabelle 4

Oxide	T [°C]	Aktiv.Energie [kJ/Mol]	Bemerkungen	Lit.
Fe_3O_4 (+ α - Fe_2O_3)	250-300	70	Anfangsphase (O_2)	aus Abb.25
- " -	- " -	95	Anfangsphase (Luft)	- "-
- " -	- " -	220	nach längerer Oxidationsdauer (O_2)	- "-
Fe_3O_4	770-1200	151,562	Korngrenzen-diffusion	(64)
- " -	- " -	225,668	Volumendiffusion	(64)

Durch das allmähliche "Versiegen" der Pfade leichter Diffusion wird die Volumendiffusion geschwindigkeitsbestimmend, wobei aufgrund der geringen Leerstellenkonzentration weiteres Schichtwachstum sehr erschwert wird. Man erhält für die Aktivierungsenergie nun einen Zahlenwert von 220 kJ/Mol, der den Literaturangaben über Volumendiffusion (64) weitgehend entspricht.

Einen weiteren interessanten Aspekt zur Kinetik bei Aufdampffilmen liefert die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Druck. Druckunabhängiges Oxidationsverhalten innerhalb eines bestimmten Druckbereiches ($P_{O_2} = 10^{-2}$ mbar bis 60 mbar, $T = 350^\circ\text{C}$) wurde bei Untersuchungen in reinem Sauerstoff an sogenannten Ferrovac E - Eisenproben festgestellt (44), während in einer anderen (früheren) Arbeit (48) im gleichen Druckbereich und bei gleicher Temperatur an zonen gereinigtem Eisen eine ausgeprägte Druckabhängigkeit gefunden wurde. Die Autoren (44) vermuteten als Ursachen dieser Diskrepanz die unterschiedliche Reinheit und Feinstruktur aufgrund der verschiedenen Probenpräparation.

In der vorliegenden Arbeit werden deutliche Abweichungen der Oxidationskinetik in Luft gegenüber reinem Sauerstoff an in gleicher Weise hergestellten Filmen festgestellt. Die kleinere Oxidationsgeschwindigkeit bzw. die Druckunabhängigkeit bei der Luftoxidation (Abb. 21) muß wohl auf die zusätzlich vorliegenden Gaskomponenten in der Atmosphäre zurückgeführt werden. Die Analogien zu den Ergebnissen an Ferrovac E - Proben lassen vermuten, daß diese Gaskomponenten eine ähnliche Wirkung haben wie ein geringerer Reinheitsgrad der Eisenproben.

3. Strukturuntersuchungen an Silberfilmen

Bei den Untersuchungen an den Silberfilmen stand der Einfluß der Unterlagenorientierung auf die Filmstruktur im Vordergrund des Interesses. Die Filme wurden je Versuchsreihe unter gleichen Aufdampfbedingungen auf Siliziumeinkristalle der Schnittflächenorientierung (111), (110) und (100) sowie auf amorphe Glasunterlagen aufgedampft. Die Silberfilme wurden z.T. bei Zimmertemperatur aufgedampft und getempert (Versuchsreihe I), z. T. betrugen die Aufdampf- und Temperungstemperatur 200°C (Versuchsreihe II in Tab. 5). Eine Silizidbildung wie im Falle des Eisens und Palladiums war beim Silber bei diesen Temperaturen nicht zu befürchten (65).

Die röntgenographischen Messungen erfolgten meist bei Zimmertemperatur. Die aus den Untersuchungen im Großwinkelsoniometer gewonnen Strukturdaten sind für alle Filme der zwei Versuchsreihen in Tabelle 5 zusammengefaßt. Eine ausführliche Darstellung der einzelnen die Struktur beschreibenden Kenngrößen erfolgt für typische Beispiele wieder in gesonderten Abschnitten.

3.1 Gitterkonstanten der Silberfilme

Die Gitterkonstanten a_{hkl} , welche aus den Reflexlagen ermittelt werden, können bei geeigneter Auftragung (vergl. Kap. B, Abschnitt 8.1) Aufschlüsse über Ursachen von Gitterverzerrungen im Film liefern.

In Abb. 26 a sind die a_{hkl} -Werte der Silberfilme I/1-3 gegen $\cos^2\theta/\sin\theta$ aufgetragen. Zum Vergleich sind in Abb. 27 für Silber die theoretisch nach Gl. 5 bzw. Gl. 7 berechneten a_{hkl} -Verläufe für Verformungsstapelfehler bzw. für thermisch induzierte Spannungen dargestellt. Die zur Berechnung notwendigen Werte sind in Tabelle 6 eingetragen. Bei allen drei Filmen liegt gegenüber dem Literaturwert (51) im Mittel eine Gitterkonstantenerniedrigung vor. Die Effekte sind jedoch klein und eine eindeutige Zuordnung zu Abb. 27 ist nicht möglich.

Tabelle 5

Film Nr.	I 1		I 2		I 3		I 4		II 1		II 2		II 3		
Substrat	Si(100)		Si(110)		Si(111)		Glas		Si(100)		Si(110)		Glas		
Aufdampf-temperatur	25°C		25°C		25°C		25°C		200°C		200°C		200°C		
Schichtdicke	500 Å		500 Å		500 Å		500 Å		750 Å		750 Å		750 Å		
Gitterkonst. a_{hkl} [Å]	a_{111}	4.08567	4.08774		4.08361		4.08722		-		4.07950		4.08464		
	a_{200}	4.08662	-		-		4.08837		4.07353		-		4.08574		
	a_{220}	4.08441	4.08272		-		4.08498		-		4.07878		4.08385		
	a_{311}	-	4.08433		-		4.08566		-		4.08033		4.08477		
	a_{222}	4.08645	4.08852		4.08397		4.08604		-		4.08397		4.08563		
	a_{400}	4.08421	-		-		-		4.07342		-		-		
Kristallit- größe D [Å]	hkl	D_n	D_e	D_n	D_e	D_n	D_e	D_n	D_e	D_n	D_e	D_n	D_e	D_n	D_e
	111	380	530	275	-	550	1060	465	-	-	-	650	-	1090	-
	200	160	205	-	-	-	-	230	-	250	880	-	-	475	-
	220	205	-	140	-	-	-	240	-	-	-	240	-	395	-
	311	-	-	170	-	-	-	265	-	-	-	215	-	510	-
	222	300	530	270	-	360	1060	455	-	-	-	575	-	1130	-
	400	130	205	-	-	-	-	-	-	145	880	-	-	-	-
Linien- intensität $\frac{I_{hkl}}{I_{111}}$	I_{111}	1		1		1		1		-		1		1	
	I_{200}	0,28		-		-		0,13		1		-		0,01	
	I_{220}	0,04		2,7		-		0,03		-		2,8		< 0,001	
	I_{311}	-		1,6		-		0,04		-		0,75		0,001	
	I_{222}	0,1		0,08		0,09		0,04		-		0,11		0,06	
	I_{400}	0,02		-		-		-		0,06		-		-	

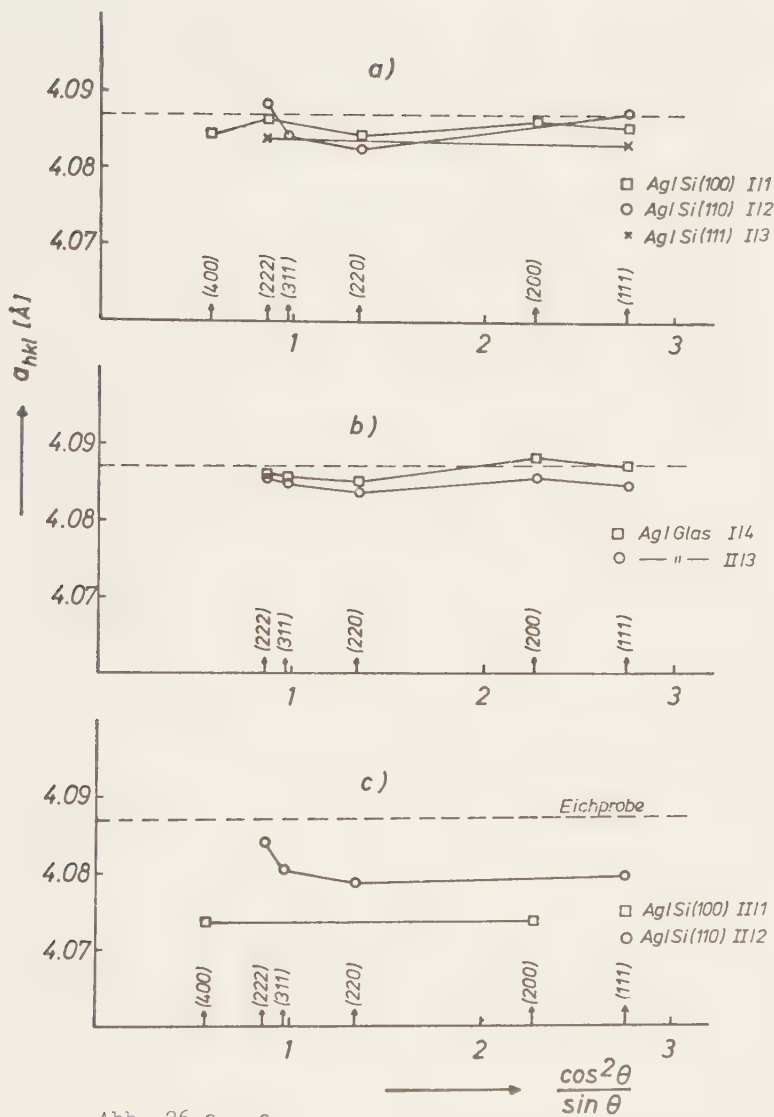


Abb. 26 a - c

Gitterkonstanten a_{hkl} von Silberfilmen (Serie I und II aus Tab. 5).

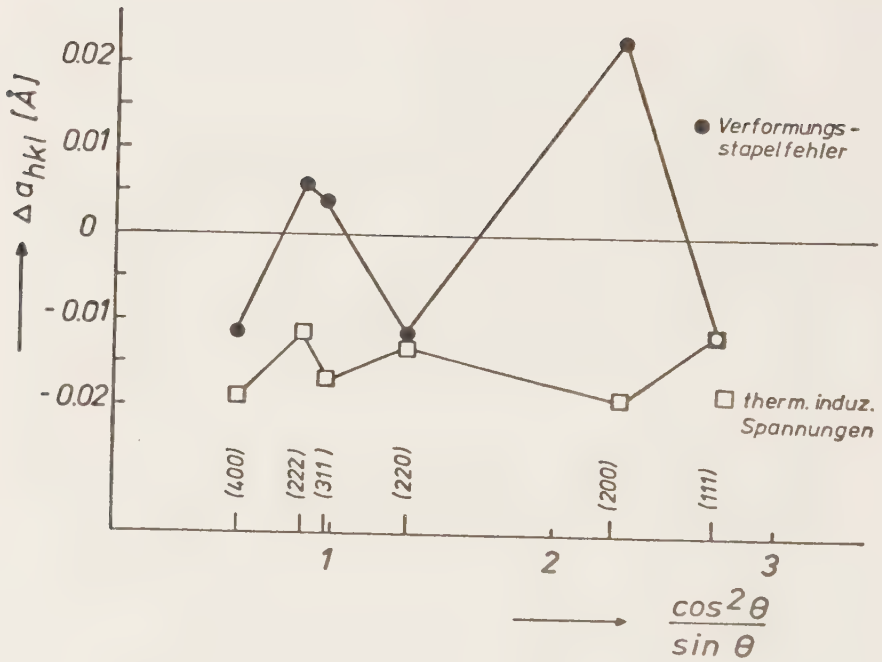


Abb. 27 Berechneter Verlauf von a_{hkl} für thermisch induz. Spannungen bzw. Verformungsstapelfehler.

Tabelle 6

hkl	111	200	220	311	222	400	Lit.
G_{hkl}	-0,0345	0,0689	-0,0345	+0,0125	0,0172	-0,0345	(27)
ϵ_{3hkl}/ϵ	-0,895	-1,497	-1,016	-0,311	-0,875	-1,497	(30)
$\alpha_{\text{Tempaxglas}}$	: $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$						(19)
$\alpha_{\text{Si(polykristallin)}}$	: $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$						(41)
α_{Ag}	: $19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$						(41)
ΔT	: 200 K						

Zu berücksichtigen ist, daß sich die Filme der Serie I immer auf Zimmertemperatur befanden, so daß thermisch induzierte Spannungen nur durch eine Aufheizung der Filme bei der Kondensation der Ag-Atome und anschließende Abkühlung entstehen konnten.

Die Gitterkonstanten der Ag-Filme auf Glas zeigt Abb. 26 b in der gleichen Auftragung. Man erkennt einen Verlauf der a_{hkl} -Werte, wie er beim Vorhandensein von Verformungsstapelfehlern zu erwarten ist. Die a_{hkl} -Werte für den Film der Serie II, der bei 200°C aufgedampft und bei Zimmertemperatur vermessen wurde, liegen alle unter dem Literaturwert. Bei diesem Film wurden also durch die Abkühlung auf Zimmertemperatur zusätzlich thermisch induzierte Spannungen wirksam.

Bei den auf Siliziumsubstrate bei 200°C aufgedampften Silberfilmen ergeben sich vergleichsweise große Erniedrigungen der a_{hkl} -Werte, wie Abb. 26 c zeigt. Hier überwiegen offensichtlich die thermisch-induzierten Spannungen.

3.2 Untersuchung der Reflexbreiten

Die Linienbreite der Beugungsreflexe wird durch geringe Kristallitgröße sowie durch Gitterverzerrungen bestimmt. Der Einfluß beider Effekte auf die physikalische Linienbreite B läßt sich durch Auftragung von $B \cdot \cos\theta$ gegen $\sin\theta$ unterscheiden (vergl. kap. B, Abschnitt 8.2).

Abb. 28 zeigt eine entsprechende Darstellung für den Film Ag/Si (100) der Serie I. Bei diesem Film konnten sowohl für (100)- als auch für (111)-orientierte Kristallite Reflexe zweier Beugungsordnungen beobachtet werden. Die $B \cdot \cos\theta$ -Werte der beiden Beugungsordnungen sind jeweils durch gestrichelte Geraden verbunden. Die Steigungen dieser Geraden, welche nach Gl. 8 ein Maß für nichtgleichförmige Gitterverzerrungen darstellen, sind deutlich größer ($\bar{\epsilon} = \frac{\Delta a_{hkl}}{a} = 0,003$ bzw. $\bar{\epsilon} = 0,002$) als die mittlere Gitterkonstantenerniedrigung

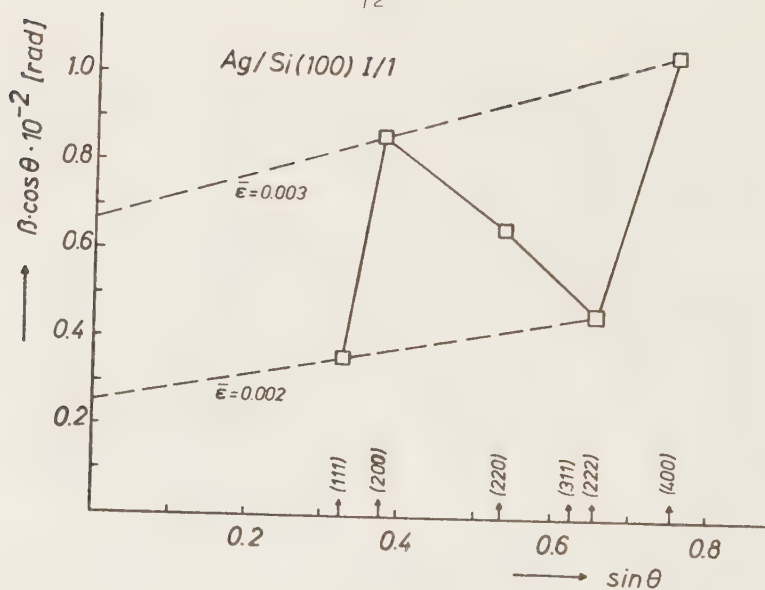


Abb. 28 $\beta \cdot \cos \theta$ in Abhängigkeit von $\sin \theta$ für den Silberfilm I/1 der Tab. 5.

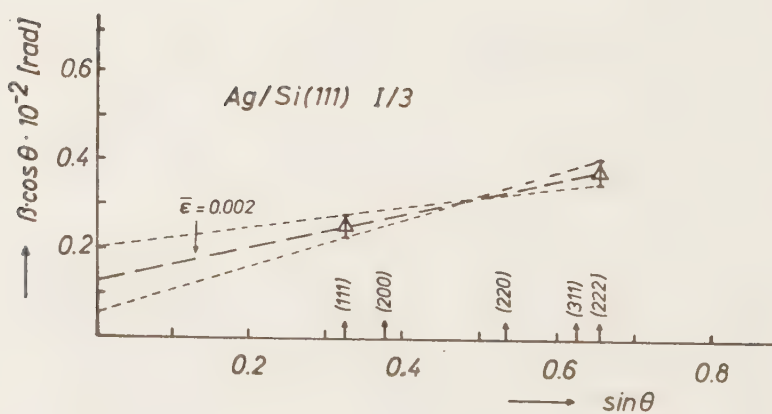


Abb. 29 $\beta \cdot \cos \theta$ in Abhängigkeit von $\sin \theta$ für den Film I/3 aus Tab. 5.

aus Abb. 26 a ($\frac{\Delta a_{hkl}}{a} \approx 0,0005$). Ihre Ursachen können deshalb zur Zeit nicht angegeben werden. Auffällig ist aber, daß die großen Steigungen immer dann auftreten, wenn die Filme eine mehr oder weniger einkristalline Struktur aufweisen. Die zu den Reflexen der (100)-orientierten Ag-Kristallite gehörende Gerade liegt interessanterweise wesentlich höher als jene der (111)-orientierten Kristallite, was auf kleinere Abmessungen der (100)-orientierten Kristallite hindeutet.

Am Ag/Si (111) wurden nur von (111)-orientierten Kristalliten Beugungsreflexe registriert. Die Steigung der in Abb. 29 eingetragenen Geraden weist auf ein ähnliches Ausmaß an Gitterverzerrungen hin wie der Film in Abb. 28. Um den Einfluß der Meßgenauigkeit auf die Auswertung der Kristallitgrößen mit Hilfe der Gl. 8 zu verdeutlichen, sind die beiden Meßpunkte mit Fehlerbalken versehen. In den durch Extrapolation ermittelten D_e -Werten kann die Meßungenauigkeit zu Schwankungen von mehr als 100 % führen.

Bei den Ag-Filmen auf Si(110)- bzw. Glassubstraten liegen die $\beta \cdot \cos\theta$ -Werte der beiden Beugungsordnungen für (111)-orientierte Kristallite auf Geraden der Steigung Null. Abb. 30 zeigt als typisches Beispiel die Ergebnisse für den Film Ag/Glas der Serie I. Die $\beta \cdot \cos\theta$ -Werte für Reflexe anderer Kristallitorientierungen liegen in Übereinstimmung mit den am Eisen erhaltenen Ergebnissen deutlich höher.

Die bei 200°C auf Si(110)- bzw. Glassubstrate aufgedampften Filme unterscheiden sich von jenen der Serie I ($T_A = 25^\circ\text{C}$) hinsichtlich der Einflüsse von Gitterfehlern auf die Linienbreite nur unwesentlich. Am Film Ag/Si(100) wurden dagegen deutliche Auswirkungen der höheren Aufdampftemperatur festgestellt (siehe Abb. 31 im Vergleich zu Abb. 28). Infolge epitaktischen Filmwachstums wurden jetzt nur Reflexe von (100)-orientierten Silberkristalliten registriert, wobei die erheblich größere Steigung der entsprechenden Geraden in Abb. 31 auf eine erhöhte Anzahl von Gitterfehlern hinweist.

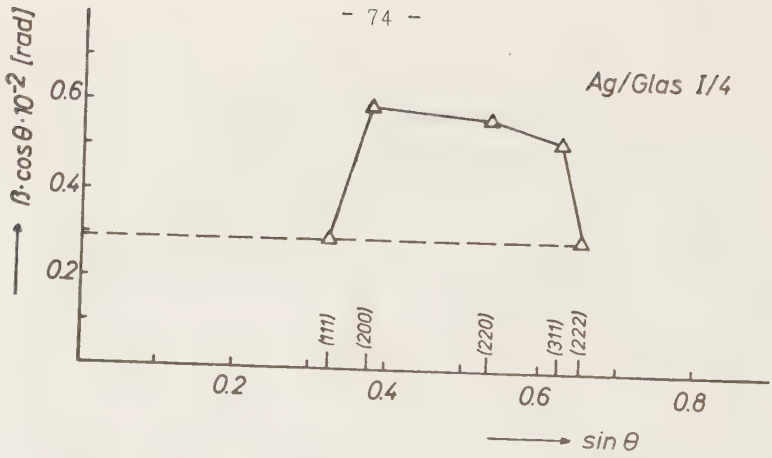


Abb. 30 $B \cdot \cos \theta$ -Werte aufgetragen gegen $\sin \theta$ für den Ag-Film Nr. I/4

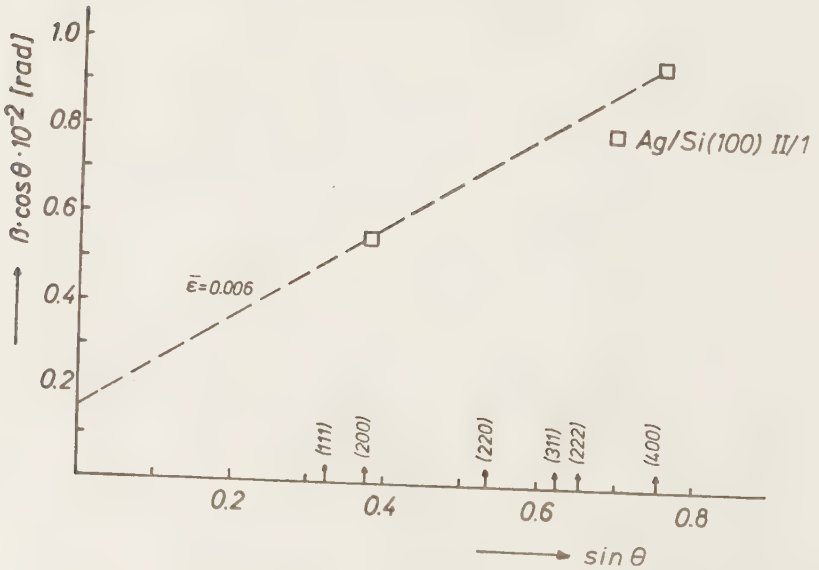


Abb. 31 $B \cdot \cos \theta$ -Werte aufgetragen gegen $\sin \theta$ für den Ag-Film Nr. II/1

Aus den graphischen Darstellungen (Abb. 28 - 31) kann die effektive Kristallitgröße D_e , welche noch die Verbreiterungseffekte von geringen Kristallitabmessungen und Gitterfehlern enthält, durch Extrapolation der gestrichelten Geraden für $\sin\theta \rightarrow 0$ nach Gl. 8 berechnet werden. Eine solche Extrapolation ist jedoch nur zulässig, wenn die unterschiedlich indizierten Reflexe von den gleichen Kristalliten herrühren, d.h. verschiedene Ordnungen eines Reflexes darstellen. Für alle übrigen Indizierungen müssen Abweichungen in der Linienbreite auf eine unterschiedliche Größe der einzelnen Kristallite zurückgeführt werden (35). Falls Verformungs- oder Zwillingsstapelfehler in größerem Ausmaß auftreten, müßte mit einer zusätzlichen Verbreiterung besonders des (200)- und (220)-Reflexes gerechnet werden (29, 66).

Die in Tabelle 5 dargestellten Ergebnisse für die Kristallitgrößen zeigen, daß bei Filmen in welchen nebeneinander Kristallite mit verschiedenen indizierten Netzebenen parallel zur Oberfläche vorliegen, die (111)-orientierten Kristallite, also die Kristallite mit den dichtest gepackten Netzebenen, die größten Abmessungen besitzen. Dieser Befund ergab sich auch bei der Untersuchung der Eisenfilme (Abschnitt 1.3) sowie in früheren Arbeiten an Nickel- und Goldfilmen (34, 42). Die Kristallite der Silberfilme auf Glas besitzen bei gleichen Aufdampfbedingungen offenbar größere Abmessungen als die Kristallite der Ag-Filme auf Si(110). Bei den epitaktisch aufgewachsenen Filmen auf Si(100) bzw. Si(111) können die Werte für die effektive Kristallitgröße D_e sogar etwas größer sein als die Filmschichtdicke. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß einzelne Kristallite aus dem Film herausgewachsen sind. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits früher an Nickelfilmen (34) gemacht.

Auf gleichen Substraten besitzen die bei höherer Temperatur aufgedampften Filme größere Kristallite. Dieser Einfluß der Temperungstemperatur auf die Kristallitgröße wurde an einem in der UHV-Beugungskammer auf Glas aufgedampften Ag-Film

zusätzlich untersucht. Abb. 32 zeigt für den etwa 2000 Å dicken Film, daß bei der Aufdampftemperatur ($T_A \approx 100^\circ\text{C}$) die (111)-Kristallitgröße noch weit unter der Filmdicke liegt, während mit steigender Temperungstemperatur ein stetiges Kristallitwachstum stattfindet. Zusätzlich wurde für einige Temperungstemperaturen der (200)-Reflex vermessen. Auch bei diesen Kristalliten konnte bei etwa gleichbleibender Reflexintensität eine Abnahme der Linienbreite, d.h. Kristallitvergrößerungen, festgestellt werden. Im Bereich von 100°C bis 290°C nahm der mittlere Kristallitdurchmesser D_{200} von 320 Å auf 580 Å zu.

3.3 Intensitätsverhältnisse

Die relativen Intensitäten sind für sämtliche Filme ebenfalls in Tabelle 5 eingetragen. Sie liefern Aussagen über Vorzugsorientierungen verschieden indizierter Kristallite, wobei das Ausmaß der bevorzugten Ausrichtung je nach Substrat und Aufdampftemperatur variiert. Bei auf Glasunterlagen aufgedampften Silberfilmen konnten stets von sämtlichen niedrigindizierten Kristallitorientierungen Beugungsreflexe registriert werden. Abb. 33 zeigt für Ag/Glas die auf den Ag-(111)-Reflex normierten Intensitäten für zwei verschiedene Aufdampftemperaturen. Man erkennt für $T_A = 25^\circ\text{C}$ eine stark bevorzugte Ausrichtung nach (111), welche bei höheren Temperaturen noch stärker ausgeprägt ist. Wie bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt, blieb an dem bei Zimmertemperatur auf Glas aufgedampften, etwa 2000 Å dicken Silberfilm beim Hochtempern auf 290°C die Intensität des (200)-Reflexes annähernd konstant. Dagegen nahm für den gleichen Film die Intensität des (111)-Reflexes bei 290°C mehr als auf das Doppelte zu. Diese Intensitätszunahme kann demzufolge nicht, wie bei früheren Untersuchungen an Silberfilmen von Light und Wagner (67), auf ein "Aufzehren" von (100)-orientierten Kristalliten zurückgeführt werden. Bei dem anfangs vorliegenden Intensitätsverhältnis von $I_{200}/I_{111} = 0,12$ wäre durch alleinige Um-

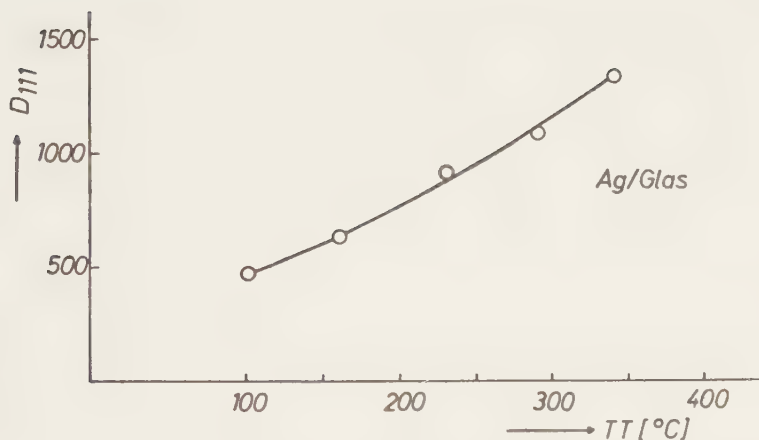


Abb. 32 Kristallitgröße D_{111} in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur für einen ca. 2000 Å dicken Silberfilm.



Abb. 33 Relative Reflexintensitäten für Silberfilme auf Glas.

kristallisierung von (200)- in (111)-orientierte Kristallite die beobachtete Intensitätszunahme des (111)-Reflexes nicht zu erklären. Andererseits kann auch die von Vook und Witt (68) diskutierte Zunahme der (100)-Textur beim Tempern nicht bestätigt werden. Vielmehr muß zusätzlich zu einer Kristallitvergrößerung eine bessere Ausrichtung der gegen die Filmoberfläche um einige Grad verkippten (111)-Kristallite angenommen werden, welche dann die Braggbedingung erfüllen und zur (111)-Reflexintensität beitragen können.

Bei den Filmen auf Si(110) war der Ag (220)-Reflex am intensitätsstärksten, ein Ag (200)-Reflex konnte nicht registriert werden. Die höhere Aufdampftemperatur hatte auf die relativen Intensitätsverhältnisse keinen wesentlichen Einfluß. Demgegenüber spielte die höhere Aufdampftemperatur bei Ag/Si (100) eine wichtige Rolle. Während hier bei Zimmertemperatur eine bevorzugte (111)-Orientierung der Ag-Kristallite vorlag, wurde bei $T_A = 200^\circ\text{C}$ eine epitaktische (100)-Filmstruktur beobachtet. Das beste epitaktische Filmwachstum liegt bei Si(111)-Substraten vor, wie durch die Texturuntersuchungen im folgenden Abschnitt eindrucksvoll demonstriert wird. Die vollständige Ausrichtung der Silberkristallite nach (111) bei Raumtemperatur (Film I3 in Tab. 5) wurde bereits früher mit Hilfe von LEED-Untersuchungen nachgewiesen (69).

3.4 Texturuntersuchungen

Epitaktisches Filmwachstum läßt sich röntgenographisch nur durch Texturanalysen nachweisen. Die Intensitätsbetrachtungen des vorhergehenden Abschnittes über die im Großwinkelgoniometer erhaltenen Beugungsreflexe können zwar wichtige Zusatzinformationen liefern, für eine vollständige Beschreibung der Filmstruktur sind jedoch auch Aussagen über Kristallitverkipnungen gegen die Filmoberfläche sowie über gegenseitige azimutale Verdrehungen der Kristallite in der Filmebene erforderlich. Die charakteristischen Größen der Texturprofile sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Graphische

Tabelle 7

Film Nr.	Substrat	α_T [°C]	Film- dicke d [Å]	β - Abhängigkeit			ϕ - Abhängigkeit			ϕ_H
				Reflex	Haupt- max. β_H	Neben- maxima β_m β_H	Reflex	β_m	Zähligkeit	
I/1	Si(100)	25	500	Ag(200)	2,8°	-	Ag(111)	54,73°	4, $\Delta\phi = 90^\circ$	4,7°
I/2	Si(110)	"	"	Ag(220)	3°	60°	Ag(220)	60°	4, s. Abb. 35	4,2°
I/3	Si(111)	"	"	Ag(111)	1,5°	70,5°	Ag(111)	70,5°	6, $\Delta\phi = 60^\circ$	2,7°
II/1	Si(100)	200	750	Ag(200)	3°	-	Ag(111)	54,73°	4, $\Delta\phi = 90^\circ$	2,8°
							Ag(220)	60°	4, "	4°
II/2	Si(110)	"	"	Ag(220)	1°	60°	Ag(220)	60°	4, "	2°
				Ag(111)	1,1°	70,5°	Ag(111)	70,5°	6, $\Delta\phi = 60^\circ$	2,5°
I/4	Glas	25	500	Ag(111)	11,3°	-	-	-	-	-

Darstellungen sollen die Ergebnisse an einigen Beispielen veranschaulichen.

Die Kristallite von Ag-Filmen auf Glassubstraten besitzen eine bevorzugte (111)-Orientierung, wie Intensitätsvergleiche in Abschnitt 3.3 ergaben. Diese (111)-Ausrichtung weist jedoch eine relativ große Streuung auf, denn die Halbwertsbreite beträgt $\beta_H = 11,3^\circ$. Vergleichsweise gering sind dagegen die Kristallitverkipnungen der Filme auf Silizium-einkristallen. Abb. 34 zeigt die Texturprofile und die zugehörige Polfigur für den (111)-Reflex des Silberfilms auf Si(111) der Serie I. Der Reflex bei $\beta = 0^\circ$ besitzt eine Halbwertsbreite von $\beta_H = 1,5^\circ$. Dieser Wert weist auf eine sehr gute Ausrichtung der Kristallite hin. Dennoch liegt er deutlich oberhalb der instrumentellen Auflösung, welche unter Verwendung eines Siliziumeinkristalls ermittelt wurde und etwa $0,3^\circ$ beträgt. Um Informationen über gegenseitige Kristallitverdrehungen in der Filmebene zu erhalten, wird die Probe zunächst um $\beta = 70,5^\circ$ geneigt. Aufgrund der tetraedrischen Anordnung der (111)-Netzebenen werden dabei die um diesen Winkel gegen die Filmoberfläche geneigten $(1\bar{1}1)$ bzw. $(11\bar{1})$ -Netzebenenscharen in Reflexionsstellung gebracht, wenn zusätzlich eine entsprechende ϕ -Stellung vorliegt. Bei festgehaltenem β erfolgt deshalb eine Drehung ϕ der Probe um die Filmoberflächennormale, wobei nach vollständigem Umlauf die Reflexionsbedingung für ideal einkristallines Gitter dreimal erfüllt wird. Wie Abb. 34 zeigt, wurden neben drei stark ausgeprägten, in 120° -Folge auftretenden Reflexen drei weitere dazwischenliegende Reflexe mit geringerer Intensität festgestellt. Diese "Sechszähligkeit" wurde auch bei der Untersuchung von Goldfilmen bereits mehrfach nachgewiesen (36, 70, 71), wobei als Ursache im wesentlichen Zwillingsfehler diskutiert werden. Die beobachtete Abhängigkeit vom Azimut ϕ läßt erkennen, daß dem Film durch den Si(111)-Träger eine gewisse azimutale Vorzugsorientierung aufgezwungen wird.

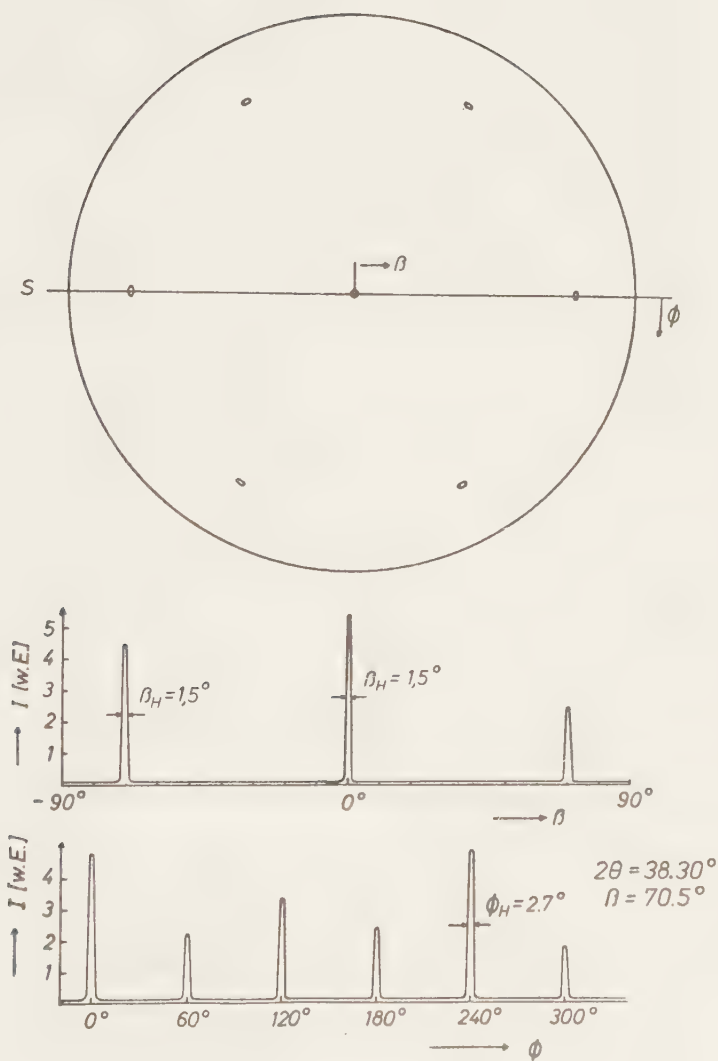


Abb. 34 (111)-Polfigur und Texturprofile für den Film Ag/Si(111) (Nr. I/3 der Tab. 7).

Bei den Filmen auf Si (110)-Substraten war der Ag (220)-Reflex intensitätsmäßig am stärksten ausgeprägt. Für die (220)-Netzebenen, welche beim Braggwinkel $2\theta = 64,50^\circ$ die Reflexionsbedingung erfüllen, wurde der Nebenreflex in der β -Abhängigkeit bei $\beta = \pm 60^\circ$ beobachtet. Bei einer Verkipfung um diesen Winkel gelangen nämlich gegen die Filmoberfläche um 60° geneigte (110)-Netzebenenscharen der Ag-Kristallite in Reflexionsstellung. Hält man nun $\beta = 60^\circ$ und weiterhin $2\theta = 64,50^\circ$ konstant, so sollte man bei epitaktisch aufgewachsenem Film nach einer Drehung um die ϕ -Achse vier Reflexe bei den Winkeln $\phi_1 = 70,5^\circ$, $\phi_2 = 180^\circ$, $\phi_3 = 250,5^\circ$ und $\phi_4 = 360^\circ = 0^\circ$ erhalten. Wie Abb. 35 zeigt, wurde diese Reflexfolge am Film Ag/Si(110) auch tatsächlich beobachtet. An dem bei $T = 200^\circ\text{C}$ auf Si(110) aufgedampften Film (Nr. II,2 aus Tab. 7) ergab sich für den Ag (220)-Reflex im wesentlichen das gleiche Bild, jedoch liegt hier eine noch besser geordnete Filmstruktur vor, wie ein Vergleich der Halbwertsbreiten B_H und ϕ_H zeigt. Bei diesem Film konnte auch an dem (111)-Reflex eine Texturanalyse erfolgen. Analoge Einstellungen wie am oben beschriebenen Beispiel Ag/Si (111) führten auch hier zu einer ausgeprägten Sechszähligkeit in der ϕ -Abhängigkeit. Diese Ergebnisse zeigen, daß der Film auf gewissen Bereichen des Substrats epitaktisch ($\text{Ag}(220) \parallel \text{Si}(110)$) aufwächst, wogegen in manchen Bereichen zwar keine Exitaxie im strengen Sinne, aber doch eine gute azimutale Ordnung ($\text{Ag}(111) \parallel \text{Si}(110)$) vorliegen muß.

An den auf Si(100)-Träger aufgedampften Filmen waren bei $T_A = 200^\circ\text{C}$ im Großwinkelgoniometer interessanterweise nur von (100)-orientierten Kristalliten Beugungsreflexe zu registrieren (Tab. 5). Die Texturprofile wurden hier sowohl über (100)-Netzebenen bei $\beta = 0^\circ$ als auch über die dazu geneigten (110)- bzw. (111)-Netzebenen mit $\beta = 45^\circ$ bzw. $\beta = 54,7^\circ$ aufgezeichnet. Die azimutale Ordnung kann nämlich nur über die beiden letzteren Einstellungen überprüft werden.

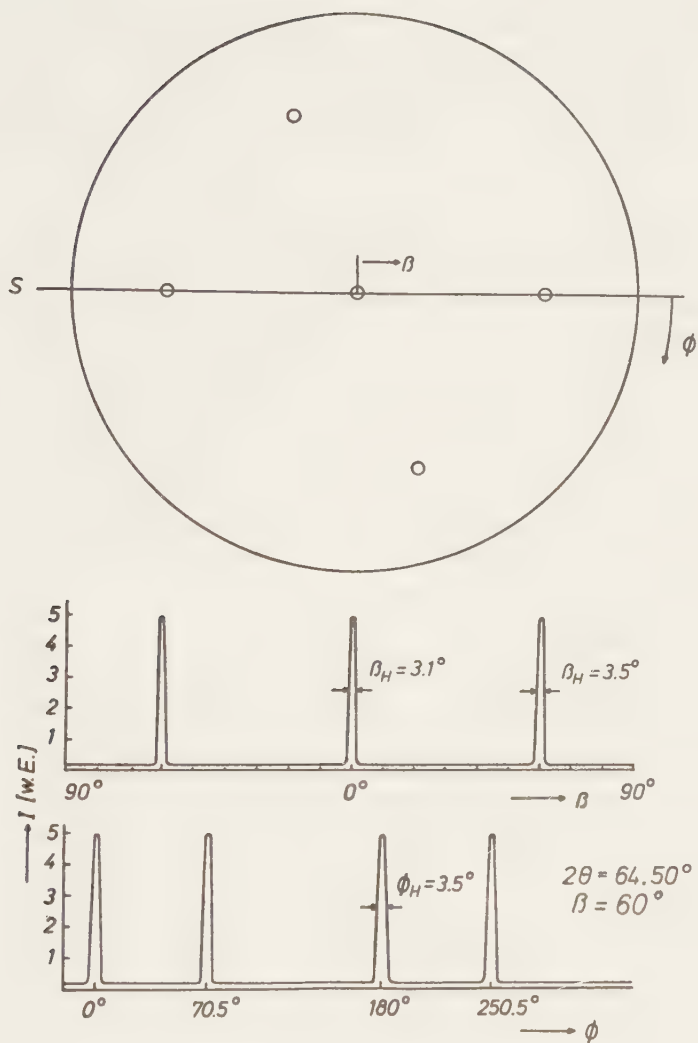


Abb. 35 (110)-Polfigur und Texturprofile für den Film Ag/Si(110) (Nr. I/2 aus Tab.7).

Abb. 36 zeigt für den Film Ag/Si(100) der Serie II als Beispiel die Texturprofile und die zugehörige Polfigur anhand der gegen die Filmoberfläche im Mittel um $\beta = 45^\circ$ geneigten (110)-Netzebenen. Die beobachtete 4-Zähligkeit spiegelt die hier vorliegende 90° -Symmetrie wieder und weist auf eine einkristallähnliche Filmstruktur hin.

Die röntgenographisch gewonnenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit LEED-Beobachtungen (13) an den gleichen Systemen. So wurde auch dort am System Ag/Si(100) erst bei höherer Aufdampftemperatur eine vollständige (100)-Ausrichtung festgestellt. Röntgenographische Untersuchungen über epitaktisches Wachstum von Ag-Filmen auf NaCl(100) (72) ergaben, daß durch Ionenniederschlag hergestellte Filme eine epitaktische Struktur aufweisen, während Aufdampfen im wesentlichen zu einer (111)-Ausrichtung führt. Die Autoren diskutierten die Wechselwirkung der auftretenden Ionen mit Oberflächendefekten als mögliche Ursache des epitaktischen Wachstums.

3.5 Oxidation der Silberfilme

Für kompaktes Silber ist bekannt (73, 74), daß Oxidschichten unter normalen Bedingungen nur eine Dicke von etwa 20 Å erreichen. Auch bei erhöhten Temperaturen und bei Drucken oberhalb des Zersetzungsdruckes von festem Ag_2O geht die Dicke der Oxidschicht nicht über 30 Å hinaus (75). Derartig dünne Schichten liegen für röntgenographische Strukturuntersuchungen bereits an der Nachweisgrenze. Dennoch war es interessant, an Aufdampffilmen, wo größere Effekte aufgrund der gestörten Filmstruktur von vornherein nicht auszuschließen waren, den Einfluß von Sauerstoff auf die Silberfilme zu überprüfen.

In einem Vorversuch wurde ein im UHV auf Glas aufgedampfter Film von etwa 2000 Å Dicke bei 400°C einige Tage der Atmosphäre ausgesetzt. Bei dieser Temperatur wurde der Ag(111)-

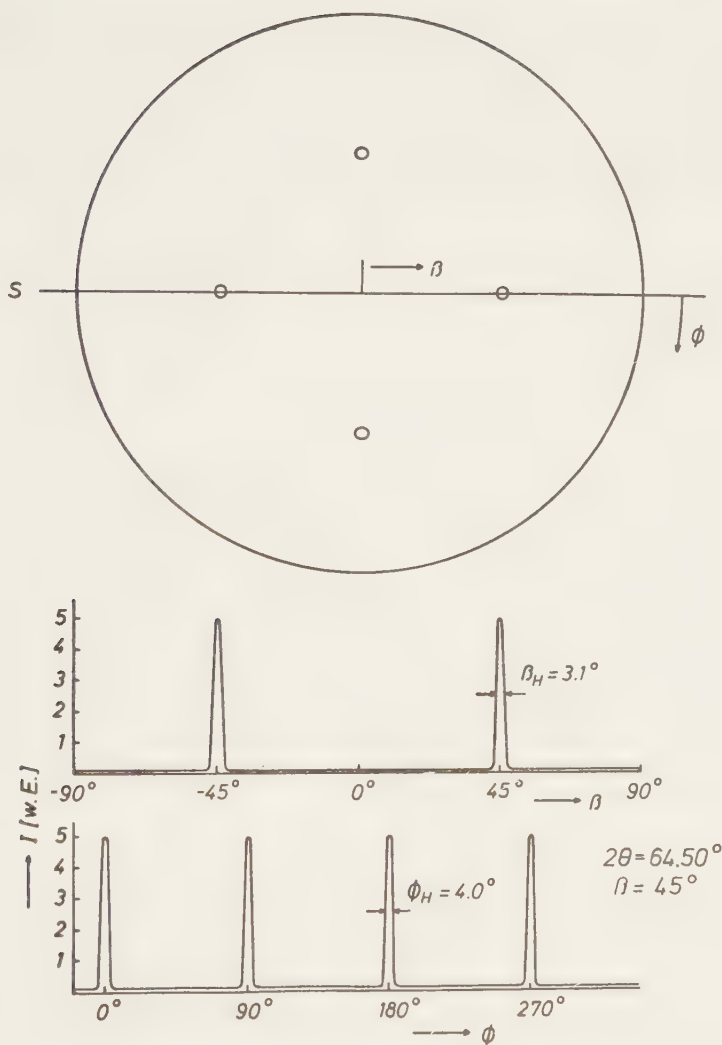


Abb. (100)-Polfigur und Texturprofile für den Film Ag/Si(100) (Nr. II/1 aus Tab. 7).

Reflex in bestimmten Zeitabständen im Großwinkelgoniometer vermessen. Die Intensität des (111)-Reflexes nahm nach etwa einem Tag auf ungefähr die Hälfte ab, nach zwei weiteren Tagen war der Reflex fast vollständig verschwunden. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur war der Silberfilm wieder ausgeprägter vorhanden. Beim Braggwinkel $2\theta = 32,25^\circ$ wurde außerdem ein zusätzlicher peak registriert, welcher aufgrund der verwendeten Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) als Ag₂O (111)-Reflex zu interpretieren ist. Der mit geringer Intensität registrierte Reflex bei $2\theta = 67,35^\circ$ entspricht der Reflexion zweiter Ordnung, also dem Ag₂O(222)-Reflex und unterstützt diese Zuordnung wobei allerdings die Gitterkonstante um ca. 1 % gegenüber der Literaturangabe (51) zu groß herauskommt.

Anschließend wurde der Ag₂O(111)-Reflex auch bei Zwischentemperaturen vermessen. Mit steigender Temperatur wurde oberhalb 200°C eine stetige Intensitätsabnahme festgestellt, wobei der Reflex bei T=400°C vollständig verschwand. Beim anschließenden Abkühlen auf Zimmertemperatur erschienen wiederum sowohl Ag(111)- als auch Ag₂O(111)-Reflex, allerdings mit verminderter Intensität im Vergleich zu den jeweiligen ursprünglichen Werten. Dieser Befund steht einerseits in Widerspruch zu Literaturangaben (63), wonach sich Ag₂O bereits bei 1 bar O₂ oberhalb 190°C zersetzt, andererseits zeigen die Beobachtungen, daß bei Aufdampffilmen offenbar dickere Oxidschichten auftreten können.

Weitere zahlreiche Oxidationsversuche in reinem Sauerstoff bei 100 mbar bzw. 1 bar O₂-Druck ergaben im Temperaturbereich von 180°C bis etwa 400°C demgegenüber keine auswertbaren Oxidreflexe. Auch nach Hochheizen dieser Proben an Luft wurden die in den Vorversuchen deutlich ausgeprägten peaks nur andeutungsweise gefunden. Lediglich das optische Erscheinungsbild, der Übergang vom Silberglanz in eine diffuse weißliche Schicht, trat in gleicher Weise auf.

Eine eindeutige Klärung dieser auf den ersten Blick etwas widersprüchlichen Beobachtungen kann zur Zeit nicht erfolgen. Offensichtlich spielen Korngrenzendichte und Gitterverzerrungen im Film für die Oxidation eine große Rolle. Denkbar ist aber auch, daß der in der Atmosphäre stets vorhandene Wasserdampf die Dicke der Oxidschicht beeinflusst.

4. Strukturuntersuchungen an Palladiumfilmen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, werden in der vorliegenden Arbeit neben den Eisen- und Silberfilmen auch Palladiumfilme untersucht. Der Grund hierfür ist in verschiedenen Arbeiten über die elektrischen (76, 7, 11) und photoelektrischen (77) Eigenschaften der reinen Filme und deren Wechselwirkung mit Wasserstoff (78, 79) zu sehen, die in neuerer Zeit durchgeführt wurden. Dabei zeigte sich, daß für eine eingehende Diskussion der Ergebnisse eine genaue Kenntnis der Filmstruktur unerläßlich ist. Als Trägerdienten, um insbesondere den Anschluß an die Arbeit (76) zu gewährleisten, Glasplättchen sowie Siliziumeinkristalle mit (111)-Schnittflächenorientierung. Auf den Siliziumeinkristallen sollten dabei vor allem Filme mit weitgehend einkristalliner Struktur hergestellt werden.

Im Falle des Nickels hatte sich bereits früher gezeigt, daß im Gegensatz zu den in den Abschnitten 1.5 und 3.4 geschilderten Verhältnissen beim Aufdampfen auf die hochgeglühten Silizium-(111)-Träger der Ordnungsgrad der Filme noch relativ schlecht ist, d.h. keine azimutale Ausrichtung der Kristallite beobachtet wird. Eine solche Ausrichtung erfolgte erst, wenn der Träger bei der hohen Glühtemperatur zusätzlich mit etwa 20 Å Gold dotiert wurde (21, 76). In das Untersuchungsprogramm der vorliegenden Arbeit wurde deshalb zusätzlich ein Film aufgenommen, der auf einen derart mit Gold vorbehandelten Träger aufgedampft wurde (Film Nr. 3 in Tab. 8).

Sämtliche Filme wurden im UHV bei Zimmertemperatur aufgedampft und anschließend an Atmosphärenluft röntgenographisch vermessen. Auf eine Temperung bei höheren Temperaturen wurde bewußt verzichtet, um die Silizidbildung möglichst gering zu halten (80-82).

4.1 Untersuchung im Großwinkelgoniometer

Die Werte der aus den Reflexlagen der Pd-Filme ermittelten Gitterkonstanten a_{hkl} weisen für sämtliche Träger nur geringfügige Streuungen um den Literaturwert (51) auf, wobei eine eindeutige Ausbildung von Gitterverzerrungen nicht erkennbar ist. Man sieht dies an Hand der Abb. 37, wo die Meßpunkte bereits einen Mittelwert aus den drei in Tab. 8 aufgeführten Filmen darstellen.

Dagegen scheinen bezüglich Kristallitgröße und auch bezüglich der relativen Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Beugungsreflexe gewisse Abhängigkeiten von der Unterlage bzw. Vorbehandlung vorzuliegen. Abb. 38 zeigt zunächst für die drei untersuchten Filme die Auftragung der $\beta \cdot \cos\theta$ -Werte gegen $\sin\theta$, welche gemäß Gl. 8 Aussagen über den Einfluß von Gitterverzerrungen auf die Linienbreite liefert. Man sieht, daß die Steigung der gestrichelten Geraden für den Pd-Film auf Glas wiederum praktisch Null ist, während die Steigungen für Pd/Si(111) merklich sind. Dieses Ergebnis entspricht völlig dem an den Silberfilmen erhaltenen (vergl. Abschnitt 3.2).

Wiederum ist aus den Linienverschiebungen kein merkliches $\frac{\Delta a_{hkl}}{a}$ ableitbar, was die erhebliche Steigung der gestrichelten Geraden in Abb. 38 b und c erklären könnte. Offensichtlich reicht hier die Theorie für eine konsistente Deutung der Ergebnisse noch nicht aus.

Auch die durchwegs größeren $\beta \cdot \cos\theta$ -Werte für (200)-, (220)- und (311)-Reflexe stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an anderen Metallfilmen, wie Ag, Fe (diese Arbeit), Au (42) Ni (34) etc.. Man erkennt aus Tab. 8, daß die nach Gl. 9 berechneten Abmessungen der (111)-orientierten Kristallite für Pd/Glas etwas kleiner sind als die Schichtdicke. Dagegen entspricht der extrapolierte Wert D_e (berechnet nach Gl. 8) im Falle des dotierten Si(111)-Trägers ziemlich genau der Schichtdicke. Allerdings darf die Genauigkeit der Extrapolation nicht überschätzt werden (vergl. Abb. 29).

Tabelle 8

Film	Film- dicke d [Å]	Kristallit- größe						D_{hkl} [Å]	$D_{e_{111}}$	Intensität I_{hkl}/I_{111}				
		111	200	220	311	222	111			200	220	311	222	
Pd/Glas	670	520	240	225	190	510	-		1	0,04	0,01	0,02	0,01	
Pd/Si(111) (undotiert)	670	260	140	180	155	225	310		1	0,05	0,02	0,04	0,01	
Pd/Si(111) (Au-dotiert)	1500	560	220	185	-	340	1590		1	0,001	0,002	-	0,01	

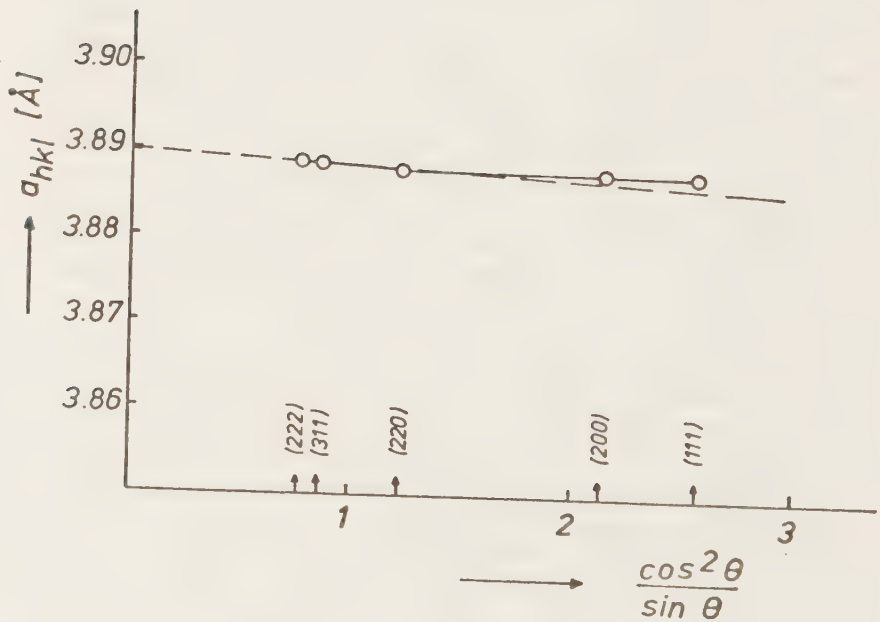


Abb. 37 Gemittelte a_{hkl} -Werte der Palladiumfilme aus Tab. 8

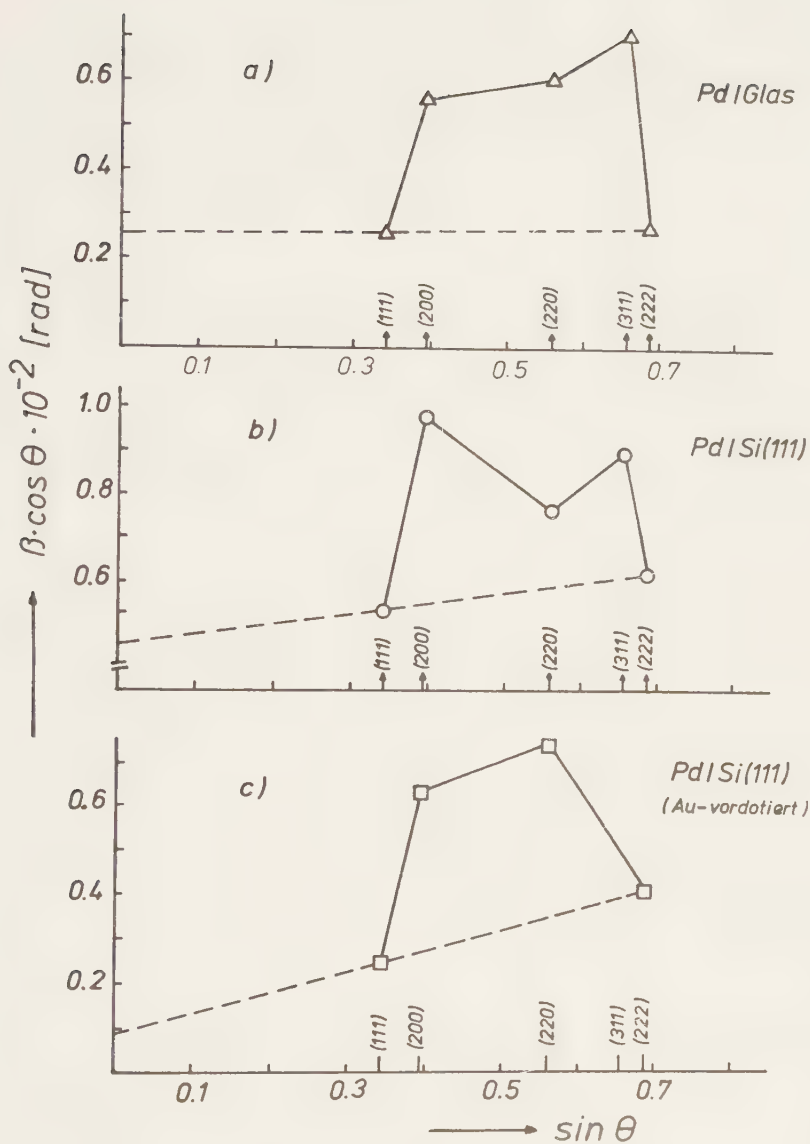


Abb. 38 a - c $\beta \cdot \cos \theta$ -Werte in Abhängigkeit von $\sin \theta$ für Pd-Filme

Aus den relativen Reflexintensitäten (vergl. Tab. 8) ist zu entnehmen, daß in allen Fällen eine (111)-Vorzugsorientierung vorliegt. Während jedoch der (200)-Anteil für Pd/Glas und Pd/Si(111) (undotiert) etwa 5 % beträgt, liegt bei der mit Gold vordotierten Probe praktisch vollständige (111)-Ausrichtung der Pd-Kristallite vor.

4.2 Texturanalysen

Die Untersuchungen im Texturanalysator ergaben bei festem Braggwinkel $2\theta = 40,15^\circ$ [(111)-Reflex] für den auf Glas aufgedampften Film eine Halbwertsbreite von $\beta_H = 11,5^\circ$, was auf relativ große Kristallitverkippen gegen die Filmoberfläche hinweist. An dem undotierten Pd/Si(111)-Film lieferte die β -Variation um $\beta = 0^\circ$ eine Halbwertsbreite $\beta_H = 8^\circ$. Die bei $\beta = 70,5^\circ$ durchgeführte ϕ -Variation ließ in beiden Fällen keine ϕ -Abhängigkeit erkennen. Dies zeigt, daß die normal aufgedampften Palladiumfilme die vom Siliziumeinkristall vorgegebene azimutale Ordnung nicht nachbilden, die Verhältnisse liegen also ähnlich wie beim Nickel. Die ϕ -Variation bei der Au-vordotierten Probe resultierte dagegen in einer ausgeprägten Sechszähligkeit. Abb. 39 zeigt das Texturprofil und die Polfigur für diesen Fall. Die Sechszähligkeit mit einer jeweiligen peak-Halbwertsbreite von $\phi_H = 5,0^\circ$ sowie die geringe Halbwertsbreite $\beta_H = 3,0^\circ$ bei $\beta = 0^\circ$ lassen jetzt auf eine einkristalline Filmstruktur schließen.

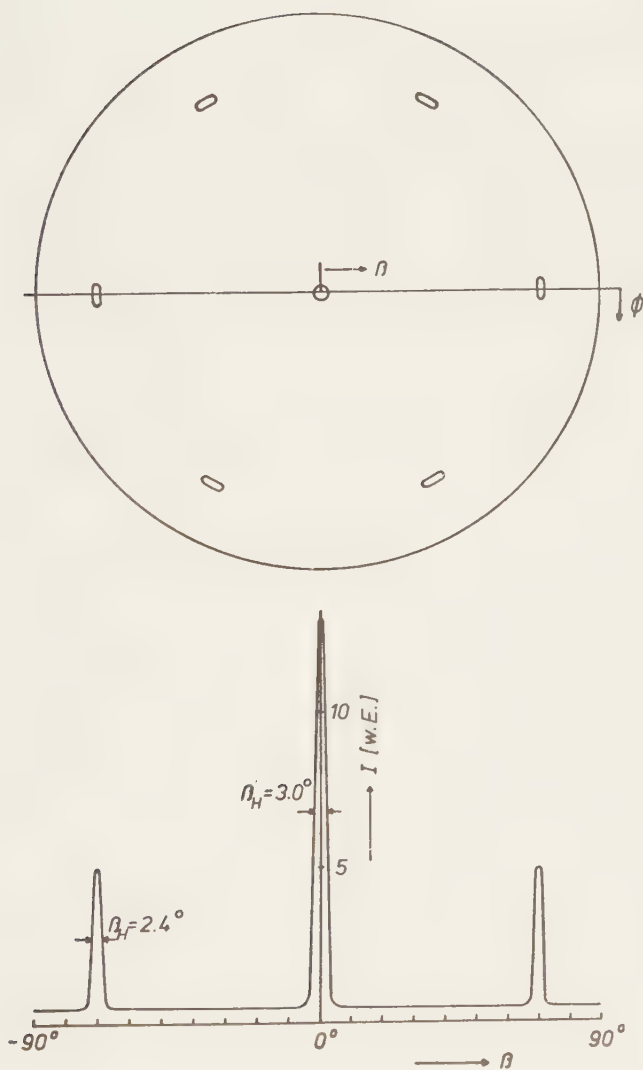


Abb. 39 (111)-Polfigur und Texturprofil für den Film Pd/Si(111) (Substrat Au-dotiert).

D Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich zunächst mit der röntgenographischen Strukturuntersuchung von reinen, im UHV aufgedampften Metallfilmen. Als Trägermaterial dienen Glas sowie Siliziumeinkristalle verschiedener Schnittflächenorientierung, auf welche die katalytisch interessanten Metalle Fe, Ag und Pd aufgedampft werden. Bei den Untersuchungen stand der Einfluß verschiedener Aufdampfparameter, insbesondere Filmschichtdicke und Temperungstemperatur, im Vordergrund. Mit Hilfe der neu entwickelten UHV-Beugungskammer war es möglich, den Einfluß der Atmosphäre auf die Filmstruktur quantitativ zu verfolgen.

Auf Glas tendierten alle Filme dazu, sich mit der dichtest besetzten Netzebene parallel zur Filmoberfläche auszurichten. Beim kubischraumzentrierten Eisen bedeutet dies eine (110)-Fasertextur, beim Silber und Palladium eine (111)-Fasertextur. Je geringer die Schichtdicke ist, desto stärker macht sich der Anteil anderer Orientierungen bemerkbar.

Auf Siliziumeinkristallen beobachtet man stärkere Unterschiede in der Ausrichtung. Palladium und Eisen, die beide schon bei mäßigen Temperaturen (400°C bzw. 50°C) zur Silizidbildung neigen, weisen für alle untersuchten Schnittflächenorientierungen des Siliziums ebenfalls die (111)- bzw. (110)-Vorzugsorientierung auf, allerdings mit einer azimutalen Ausrichtung der Kristallite im Gegensatz zum Glas. Silber, das bis zu 800°C keine Reaktion mit dem Silizium eingeht, zeigt epitaktisches Wachstum im strengeren Sinne. Auf den (111)-, (110)- und (100)-orientierten Siliziumeinkristallen überwiegt stets die entsprechende Ausrichtung der Silberkristallite, und zwar um so besser, je höher die Temperungstemperatur ist.

Gitterverzerrungen konnten in den meisten Fällen auf thermisch induzierte Spannungen zurückgeführt werden, die auf dem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Unterlage beruhen. Allerdings scheint zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt, welche Art von Gitterfehlern die beobachteten charakteristischen Abhängigkeiten der Linienbreite von Kristallitorientierung und Beugungsordnung hervorruft. Vermutlich besitzen die in der Vorzugsorientierung ausgerichteten Kristallite größere Abmessungen als die übrigen.

In einem weiteren Schritt wurden in der Beugungskammer Eisenfilme bei höheren Temperaturen dem Einfluß von reinem Sauerstoff ausgesetzt. Dabei bildete sich, ähnlich wie beim kompakten Eisen, eine äußere Fe_2O_3 - und eine innere Fe_3O_4 -Schicht. Die zeitliche Abnahme der Eisenpeaks ermöglicht es, im Falle der Filme auch die Kinetik der Oxidation quantitativ zu studieren. Dabei beobachtet man im Vergleich zum kompakten Eisen höhere Oxidationsgeschwindigkeiten und geringe Aktivierungsenergien. Offensichtlich erfolgt besonders zu Beginn des Oxidationsprozesses die Wanderung der Eisenionen überwiegend in den Korngrenzen, die in den Filmen und Oxidschichten in besonders hoher Dichte vorliegen.

Lebenslauf

Geboren: 10. April 1947 in Hersbruck

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulen und
Berufsausbildung: 1953 - 1961 Volksschule in Hohenstein
1961 - 1964 Lehre am Vermessungsamt
Hersbruck
August 1964 Lehrabschlußprüfung
1964 - 1966 Vorbereitungsdienst zur mittleren
Beamtenlaufbahn
1966 Anstellungsprüfung
1966 - 1967 Vorkurs zu den staatlichen
Ingenieurschulen (mittl. Reife)
1967 - 1970 Besuch des Nürnberg-Kollegs
März 1970 Abitur

Studium: ab Mai 1970 Studium der Physik an der
Universität Erlangen-Nürnberg
Oktober 1972 Vordiplom
Januar 1975 Beginn der Diplom-Arbeit am
Institut für Experimentalphysik
unter Leitung von Herrn Prof.
Hofmann
November 1976 Diplom-Hauptprüfung
Januar 1977 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Phys. u. Theor.
Chemie, gleichzeitig Beginn der
Arbeiten zur vorliegenden Disser-
tation unter Leitung von Herrn
Prof. Dr.P. Wissmann

Seit 1.6.1979 Verwalter einer wissenschaftlichen
Assistentenstelle

